



TUGAS AKHIR

**SINTESIS, KARAKTERISASI DAN KATALISIS
 $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$ DALAM REAKSI ASETILASI
GLISEROL**

LISA AINI ISYAKDIA KHOTIBA
NRP 1411 100 078

Dosen Pembimbing
Prof. Dr. rer. nat. Irmina Kris Murwani

JURUSAN KIMIA
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
SURABAYA 2015



FINAL PROJECT

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND
CATALYSIS $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$ FOR GLICEROL
ACETYLTATION REACTION**

LISA AINI ISYAKDIA KHOTIBA
NRP 1411 100 078

Advisor Lecturer
Prof. Dr. rer. nat. Irmina Kris Murwani

CHEMISTRY DEPARTMENT
FACULTY OF MATHEMATICS AND NATURAL SCIENCES
SEPULUH NOPEMBER INSTITUTE OF TECHNOLOGY
SURABAYA 2015

LEMBAR PENGESAHAN

SINTESIS, KARAKTERISASI DANKATALISIS $Mg_{1-x}Cu_xF_2$ DALAM REAKSI ASETILASI GLISEROL

SKRIPSI

Oleh:

LISA AINI ISYAKDIA KHOTIBA

NRP 1411 100 078

Surabaya, 03 Juli 2015

Dosen Pembimbing,


Prof. Dr. rer. nat. Irmira Kris Murwani

NIP. 19641224 198903 002

Mengetahui:

Ketua Jurusan Kimia


JURUSAN
KIMIA

Hamzah Fansuri, M.Si, Ph.D

NIP. 19691017 199412 1 001

SINTESIS, KARAKTERISASI DAN KATALISIS $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$ DALAM REAKSI ASETILASI GLISEROL

Nama : Lisa Aini Isyakdia Khotiba
NRP : 1411100078
Jurusan : Kimia ITS
Pembimbing : Prof. Dr. rer. nat Irmina Kris Murwani

ABSTRAK

Pada penelitian ini telah dilakukan sintesis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$. Struktur Kristal dikarakterisasi dengan Difraksi Sinar-X (XRD), keasaman katalis ditentukan dengan piridin-FTIR serta luas permukaan spesifik (S_{BET}) diukur dengan adsorpsi gas nitrogen. Reaksi katalisis dilakukan pada reaksi asetilasi gliserol. Hasil XRD menunjukkan katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$ memiliki struktur MgF_2 tetragonal. Keasaman katalis menunjukkan adanya sisi asam Lewis dan sisi asam Brønsted. Konversi gliserol tertinggi mendekati 100% dicapai oleh katalis $\text{Mg}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{F}_2$, $\text{Mg}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{F}_2$ dan katalis $\text{Mg}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{F}_2$. Selektivitas tertinggi terhadap MAG, DAG dan TAG dicapai oleh katalis $\text{Mg}_{0,975}\text{Cu}_{0,025}\text{F}_2$ masing-masing sebesar 31,39 %, 50,69 % dan 5,07 %. Aktivitas katalisis ini dipengaruhi oleh sisi keasaman Brønsted.

Kata kunci: Doping, asetilasi gliserol, MgF_2 , $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CATALYSIS Mg_{1-x}Cu_xF₂ FOR GLICEROL ACETYLATION REACTION

Name : Lisa Aini Isyakdia Khotiba
NRP : 1411 100 078
Department : Chemistry ITS
Supervisor : Prof. Dr.rer.nat Irmina Kris Murwani

ABSTRACT

Synthesis catalyst Mg_{1-x}Cu_xF₂ have been investigated. Characterization of catalyst used X-ray diffraction (XRD) to determine the crystal structure of the catalyst, pyridine-FTIR to determine the acidity both Lewis acidity and Brønsted acidity and nitrogen adsorption to determine the specific surface area (S_{BET}) of the catalyst. Result of XRD showed catalyst Mg_{1-x}Cu_xF₂ have MgF₂ structure tetragonal. Catalyst acidity showed Lewis acidity and Brønsted acidity. The best glycerol conversion up to 100% are catalyst Mg_{0.950}Cu_{0.050}F₂, Mg_{0.900}Cu_{0.100}F₂ and katalis Mg_{0.850}Cu_{0.150}F₂. The best selectivity of MAG, DAG and TAG are catalyst Mg_{0.975}Cu_{0.025}F₂ respectively 31,39 %, 50,69 % dan 5,07 %. Catalyst activity is influenced by Brønsted acidity.

Keyword: dopped, acetylation glycerol, MgF₂, Mg_{1-x}Cu_xF₂

KATA PENGANTAR

Alhamdulillahirobbil'alamin. Puji syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT yang telah melimpahkan rahmat dan karunia-Nya sehingga Tugas Akhir yang berjudul **“Sintesis, Karakterisasi dan Katalisis $Mg_{1-x}Cu_xF_2$ dalam Reaksi Aetilasi Gliserol”** dapat diselesaikan dengan baik. Tulisan ini tidak akan terwujud dengan baik tanpa bantuan dan dukungan dari semua pihak. Untuk itu penulis sangat berterima kasih kepada:

Prof. Dr. rer. nat. Irmira Kris Murwani selaku dosen pembimbing yang telah memberikan pengarahan dan bimbingan selama proses penyusunan naskah Tugas Akhir ini.

Hamzah Fansuri, M.Si, Ph.D selaku ketua jurusan kimia yang telah memberikan fasilitas sehingga naskah ini dapat diselesaikan

Prof. Dr. R. Y. Perry Burhan, MSc selaku dosen wali yang mengarahkan pengambilan mata kuliah

Ayah dan Ibu yang selalu memberikan semangat, dukungan dan doa.

Teman-teman kimia angkatan 2011 dan teman-teman sekolah yang sudah banyak membantu dan memberi semangat selama proses penelitian dan penulisan naskah Tugas Akhir ini.

Penulis menyadari sepenuhnya bahwa penulisan naskah Tugas Akhir ini tidak lepas dari kekurangan. Oleh karena itu, penulis terbuka terhadap kritik dan saran yang membangun. Semoga Tugas Akhir ini memberikan manfaat bagi penulis dan pembaca.

Surabaya, Juli 2015

Penulis

*Karya ini kupersembahkan untuk
Ayah dan Ibu serta keluarga tercinta
FiFaFeLis yang berjuang bersama
Teman-teman chemIITS
dan semua teman-teman dekatku*

DAFTAR ISI

HALAMAN PENGESAHAN	ii
ABSTRAK	iii
ABSTRACT	iv
KATA PENGANTAR	v
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR GAMBAR	ix
DAFTAR TABEL	x
BAB I PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Permasalahan.....	2
1.3 Tujuan Penelitian	3
1.4 Manfaat Penelitian	3
BAB II TINJAUAN PUSTAKA DAN DASAR TEORI	
2.1 Gliserol	5
2.2 Asetilasi Gliserol	6
2.3 Katalis.....	8
2.3.1 Katalis Homogen.....	10
2.3.2 Katalis Heterogen.....	10
2.4 Teori Asam-Basa.....	11
2.4.1 Asam-Basa Brønsted	12
2.4.2 Asam-Basa Lewis.....	12
2.5 Metode Sol-gel.....	13
2.6 Katalis Doping.....	14
2.7 Tinjauan Instrumen.....	15
2.7.1 XRD (<i>X-Ray Diffraction</i>)	15
2.7.2 Penentuan Keasaman Katalis dengan Adsorpsi Piridin-FTIR.....	17
2.7.3 Adsorpsi Gas N ₂	18
2.5.4 Kromatografi Gas (GC).....	19
BAB III METODOLOGI	
3.1 Alat dan Bahan.....	23
3.1.1 Alat.....	23
3.1.2 Bahan.....	23
3.2 Prosedur Kerja.....	23

3.2.1	Sintesis MgF_2	23
3.2.2	Sintesis Katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$	24
3.3	Karakterisasi Katalis.....	24
3.3.1	Struktur Padatan Katalis dengan Difraksi Sinar-X (XRD).....	24
3.3.2	Penentuan Keasaman Katalis dengan Metode Adsorpsi Piridin-FTIR.....	25
3.3.3	Pengukuran Luas Permukaan dengan Metode Adsorpsi Gas Nitrogen.....	25
3.4	Uji Katalisi pada Reaksi Asetilasi Gliserol.....	25
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN		
4.1	Hasil Sintesis Katalis MgF_2	29
4.2	Hasil Preparasi Larutan Stok Cu^{2+}	32
4.3	Hasil Sintesis Katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$	34
4.4	Hasil Keasaman Katalis dengan Metode Adsorpsi Piridin -FTIR.....	37
4.5	Hasil Pengukuran Luas Permukaan Katalis dengan Metode Adsorpsi Gas Nitrogen.....	40
4.6	Uji Katalisis pada Reaksi Asetilasi Gliserol.....	40
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN		
5.1	Kesimpulan.....	47
5.2	Saran.....	47
DAFTAR PUSTAKA		49
LAMPIRAN		55
BIODATA PENULIS		75

DAFTAR TABEL

Tabel 4.1	Kebutuhan Prekursor untuk sintesis katalis	33
Tabel 4.2	Nilai pergeseran 2θ katalis $Mg_{1-x}Cu_xF_2$ pada XRD	37
Tabel 4.3	Luas permukaan Katalis	40
Tabel 4.4	Data uji aktivitas dan yield pada reaksi asetilasi gliserol	42

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Struktur Molekul Gliserol	5
Gambar 2.2	Reaksi pembentukan Gliserol dari hasil penyabunan lemak/minyak	6
Gambar 2.3	Reaksi Asetilasi Gliserol	7
Gambar 2.4	Proses Pembentukan Sol-Gel	14
Gambar 2.5	Difraksi Sinar-X	16
Gambar 2.6	Difraktogram MgF_2	17
Gambar 2.7	Interaksi piridin dengan permukaan katalis alumina	18
Gambar 2.8	Skema Kerja Kromatografi Gas	20
Gambar 2.9	Kromatogram minyak atsiri daun Tenggulun	22
Gambar 3.1	Seperangkat Alat Refluks	26
Gambar 3.2	Diagram kenaikan suhu pada oven	27
Gambar 4.1	Difraktogram MgF_2	31
Gambar 4.2	Grafik Kurva Standar Larutan Cu	33
Gambar 4.3	Larutan hasil penambahan larutan Cu^{2+} pada variasi doping logam	34
Gambar 4.4	Padatan katalis sebelum dan sesudah kalsinasi pada variasi doping logam	35
Gambar 4.5	Difraktogram Katalis	36
Gambar 4.6	Spektra FTIR keasaman katalis	38
Gambar 4.7	Grafik keasaman katalis : keasaman Lewis dan keasaman Brønsted	39
Gambar 4.8	Hasil pemisahan padatan katalis dengan cairan produk	41
Gambar 4.9	Konversi dan komposisi produk terhadap variasi katalis	43
Gambar 4.10	Selektivitas katalis terhadap produk reaksi	44
Gambar 4.11	Kurva korelasi antara keasaman pada katalis terhadap yield dan selektivitas MAG	46

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Gliserol merupakan senyawa yang dapat bermanfaat dalam dunia industri. Gliserol dapat menjadi salah satu prekursor yang produk dari hasil sintesisnya memiliki nilai lebih. Produk-produk dari gliserol digunakan dalam industri kosmetik, obat-obatan, makanan, plastik, kertas, tinta, zat aditif bahan bakar biodiesel dan lain sebagainya (Wessendorf, 1995). Keberadaan gliserol saat ini mulai berlimpah karena selain dari reaksi penyabunan, gliserol didapat dari produk sintesis biodiesel. Produk samping dari produksi biodiesel menghasilkan gliserol sekitar 10% dari total berat produksi gliserol (Hajar Rastegari, 2015). Oleh karena itu diperlukan suatu cara agar gliserol dapat direduksi dan dimanfaatkan lebih baik. Salah satu cara yang dapat dilakukan adalah dengan mereaksikan gliserol dengan asam asetat atau yang disebut juga asetilasi gliserol. Reaksi asetilasi gliserol dapat menghasilkan Monoasetil gliserol (MAG), Diasetil gliserol (DAG) dan Triasetil gliserol (TAG) (Xiaoyuan, 2010). Produk dari asetilasi gliserol tersebut banyak digunakan dalam bidang industri sebagai zat aditif (Wessendorf, 1995). Gabungan MAG dan DAG dapat digunakan sebagai bahan baku untuk produksi *biodegradable* poliester. MAG sendiri dapat digunakan sebagai zat aditif pada makanan. DAG memiliki manfaat sebagai prekursor dalam sintesis lemak dan sebagai zat aditif bahan bakar sedangkan TAG dapat digunakan sebagai pelembab pada kosmetik dan zat aditif bahan bakar (Rahmat, 2010).

Reaksi asetilasi gliserol menurut Leonardo (2010) berlangsung dengan adanya katalis asam. Katalis asam terdiri dari dua jenis yaitu katalis homogen dan katalis heterogen. Katalis asam homogen yang digunakan dalam reaksi asetilasi gliserol adalah asam sulfat dan asam fluorida. Akan tetapi katalis asam homogen susah untuk dipisahkan dari produk. Oleh karena itu penggunaan katalis heterogen sering dilakukan dalam proses reaksi karena katalis mudah dipisahkan dari produk. Katalis asam

heterogen yang sudah pernah digunakan dalam reaksi asetilasi gliserol adalah zeolit, resin dan lainnya. Akan tetapi penggunaan katalis tersebut memiliki kelemahan yaitu stabilitas termal yang rendah (Goncalves, 2008). A'yuni (2015) melaporkan penggunaan katalis asam heterogen MgF_2 , dimana MgF_2 memiliki stabilitas termal yang tinggi. Menurut Edward dkk (2010) melaporkan bahwa CuO merupakan katalis yang dapat digunakan dalam reaksi hidrosilasi fenol. Sehingga dapat dikatakan bahwa Cu juga memiliki sifat asam yang dapat digunakan untuk reaksi asetilasi gliserol. A'yuni (2015) melaporkan penggunaan katalis MgF_2 pada reaksi asetilasi gliserol tetapi konversi yang didapat sekitar 79%. Menurut A'yuni konversi tersebut sangat dipengaruhi oleh keasaman dari katalis karena katalis MgF_2 yang dihasilkan masih memiliki keasaman yang rendah. Oleh karena itu diperlukan cara agar keasaman katalis MgF_2 lebih meningkat. Menurut Murthy dkk (2004) doping logam dapat meningkatkan keasaman katalis sehingga pada penelitian ini dibuat katalis doping logam Cu yang dinotifikasikan dengan $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$.

1.2 Permasalahan

Menurut penelitian A'yuni (2015) MgF_2 merupakan katalis asam yang dapat digunakan dalam reaksi asetilasi gliserol. Akan tetapi katalis MgF_2 hanya memperoleh konversi gliserol sebesar 79,48%. Selain itu, katalis MgF_2 juga dapat di modifikasi dengan adanya doping logam didalamnya. Tembaga (Cu) merupakan salah satu logam yang juga memiliki sifat asam dan memungkinkan untuk digunakan sebagai dopant dalam katalis MgF_2 . Oleh karena itu, pada penelitian ini dilakukan penggabungan antara MgF_2 dengan ion Cu^{2+} sehingga menghasilkan katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$. Menurut Murwani dkk (2008) jumlah doping katalis dapat mempengaruhi aktivitas katalis. Oleh karena itu dalam penelitian ini dilakukan variasi jumlah doping logam dan pengaruh pada reaksi asetilasi gliserol.

1.3 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk memperoleh katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$ dan mengetahui doping optimum untuk reaksi asetilasi gliserol.

1.4 Manfaat Penelitian

Manfaat dari dilakukannya sintesis katalis ini adalah memberikan tambahan informasi aplikasi katalis pada reaksi asetilasi gliserol serta dapat mengurangi kelimpahan gliserol.

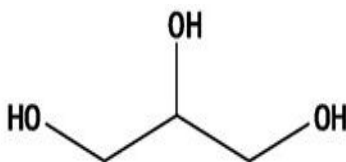
“halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Gliserol

Gliserol merupakan salah satu senyawa trihidroksi alkohol yang terdiri dari tiga atom karbon (Gambar 2.1). Nama gliserol secara IUPAC adalah propana-1,2,3-triol atau secara komersial sering disebut gliserin, 1,2,3-propanatriol, 1,2,3-trihidropropana, gliseritol atau glisil alkohol (Duane T.J., 2007). Proses pembuatan gliserol diperoleh dari hasil penyabunan lemak atau minyak yang dapat dilihat pada Gambar 2.2. Selain itu gliserol merupakan salah satu produk samping industri biodiesel yang sekarang sedang berkembang pesat (Yuyun Yuniarti, 2010) dengan perkiraan 10% dari total berat produksi biodiesel. Konsentrasi gliserol dan air yang didapat adalah masing-masing berkisar 50-88% dan 3-15% (Hajar Rastegari, 2015). Semakin bertambahnya penggunaan biodiesel, produksi biodiesel terus dilakukan sehingga semakin bertambah pula produksi gliserol yang dihasilkan dan terjadi penurunan harga gliserol yang membuat gliserol lebih sering digunakan sebagai prekursor sintesis (P. Ferreira, 2009).

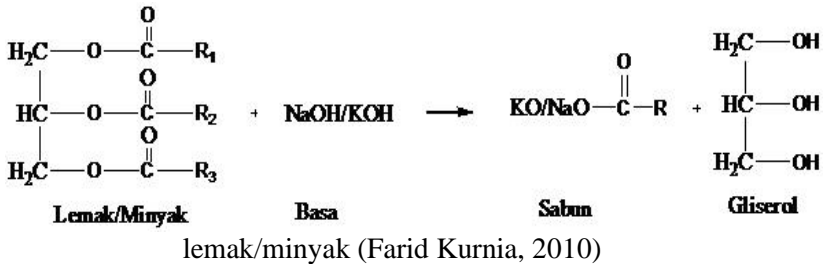


Gambar 2.1 Struktur Molekul Gliserol

Gliserol perlu diolah menjadi produk lain yang lebih bernilai karena gliserol dapat digunakan dalam industri farmasi dan kosmetika sebagai bahan baku dari bahan yang dihasilkan. Disamping itu, gliserol berguna bagi kita untuk sintesis lemak di dalam tubuh (Yuyun Yuniarti, 2010). Karena memiliki banyak manfaat inilah mulai banyak penelitian yang menitik beratkan pengolahan gliserol dan konversi gliserol. Oleh karena banyaknya manfaat gliserol yang bersifat komersial sehingga kualitas gliserol

harus ditingkatkan sampai memiliki kemurnian yang diterima >98% yang benar-benar berbeda dari hanya hasil samping biodiesel (Rahmat N., 2010).

Gambar 2.2 Reaksi pembentukan Gliserol dari hasil penyabunan



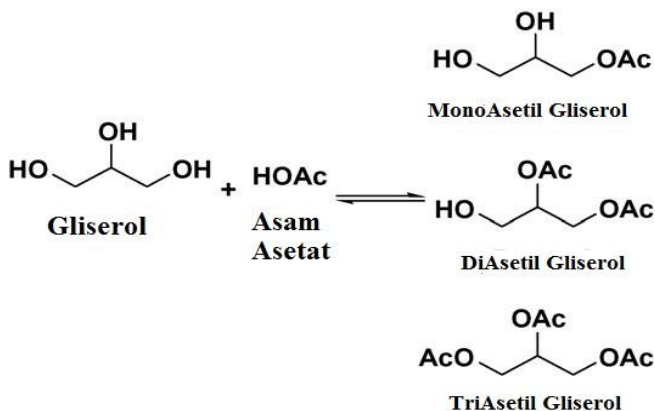
2.2 Asetilasi Gliserol

Adanya gugus OH pada struktur molekul gliserol dapat memungkinkan untuk terjadinya reaksi asetilasi atau konversi gliserol menjadi turunan yang lainnya (Law J.M.S., 2005). Sebagai contoh dari konversi gliserol ini adalah asetilasi dengan asam asetat dan produk dari asetilasi ini dapat digunakan untuk mengurangi gliserol yang dihasilkan dari produksi biodiesel (Xiaoyuan Liao, 2010).

Reaksi asetilasi dari gliserol dengan asam asetat disebut asetilasi gliserol. Produk dari asetilasi gliserol adalah berupa monoasetil gliserol (1-monoasetil gliserol ; 2-monoasetil gliserol), diasetil gliserol (1,3-diasetil gliserol; 1,2-diasetil gliserol) dan triasetil gliserol (Xiaoyuan Liao, 2010). Reaksi asetilasi gliserol dapat dilihat pada Gambar 2.3

Hasil dari asetilasi gliserol yaitu monoasetil gliserol (MAG) dan diasetil gliserol (DAG) digunakan dalam aplikasi pada *cyrogenics* dan bahan baku untuk produksi *biodegradable* poliester (Nikolenko A.V., 1995). Selain itu, monoasetil gliserol juga dapat digunakan sebagai zat aditif pada makanan dan diasetil gliserol digunakan sebagai prekursor dalam sintesis lemak (Xiaoyuan Liao, 2010) sedangkan triasetil gliserol (TAG) dapat

digunakan sebagai zat aditif bahan bakar dan untuk pelembab pada kosmetik (Rahmat N., 2010).



Gambar 2.3 Reaksi Asetilasi Gliserol (Leonardo N. Silva, 2010)

Reaksi asetilasi gliserol ini dapat berlangsung dengan adanya bantuan dari katalis asam. Terdapat dua jenis katalis asam yang dapat digunakan yaitu katalis asam homogen dan katalis asam heterogen. Katalis asam homogen seperti asam sulfat, asam fluorida dan asam paratolunesulfonik bersifat toksik, korosif dan susah untuk dipisahkan dari produk. Masalah dari penggunaan katalis asam homogen dapat diatasi dengan penggunaan katalis asam heterogen yang dapat menghasilkan *yield* yang jauh lebih besar dari pada katalis asam homogen (Goncalves V.L.C, 2008). Sudah banyak literatur yang melaporkan penggunaan beberapa macam katalis asam heterogen pada reaksi asetilasi gliserol seperti resin penukar ion, *heteropolyacids*, zeolit, *Amberlyst-15* dan lainnya.

Faktor yang mempengaruhi dan menjadi parameter pada reaksi asetilasi gliserol adalah rasio molar asam asetat : gliserol dan suhu (Melero J.A., 2007). Melero *et al.* mengamati bahwa konversi gliserol ditingkatkan dengan meningkatnya konsentrasi asam asetat pada semua kondisi suhu yang digunakan. Leonardo *et al.* juga mengamati reaksi asetilasi gliserol dengan variabel

percobaan beberapa macam jenis katalis asam heterogen, rasio molar dari asam asetat : gliserol, waktu dan suhu. Hasil penelitian Leonardo *et al.* menunjukkan bahwa katalis asam heterogen dapat menghasilkan selektivitas yang tinggi dengan rasio molar asam asetat : gliserol yang optimum adalah 4:1. Selain itu, juga dilakukan reaksi dengan katalis asam heterogen yang berbeda namun variabel suhu dan rasio molar asam asetat : gliserol tetap yaitu 120 °C dan 4:1. Hasil konversi dan selektivitas dari reaksi asetilasi gliserol pada kondisi tersebut dengan katalis H-Beta menghasilkan konversi sebesar 94 % dengan selektivitas MAG, DAG dan TAG masing-masing 48%, 39% dan 4%. Sedangkan dengan katalis K-10 menghasilkan konversi sebesar 100% dan selektivitas MAG, DAG dan TAG masing-masing sebesar 36%, 52% dan 6% (Leonardo N. Silva, 2010).

2.3 Katalis

Katalis merupakan salah satu senyawa yang digunakan untuk mempercepat laju suatu reaksi kimia. Dengan katalis, suatu reaksi kimia dapat dipercepat karena mengurangi energi aktivasi reaksi tersebut. Katalis dapat memberikan jalur pilihan lain dengan energi aktivasi yang dibutuhkan lebih rendah dibandingkan dengan energi aktivasi reaksi tanpa katalis. Katalis berperan untuk mempercepat suatu reaksi akan tetapi bukan sebagai pereaksi ataupun produk. Katalis dapat mempengaruhi faktor-faktor kinetik reaksi kimia seperti energi aktivasi, laju reaksi dan lain-lain.

Sudah banyak penelitian yang mengembangkan konsep katalis. Penelitian awal katalis dilakukan oleh J.J Berzelius pada tahun 1836 yang menjelaskan adanya keterlibatan suatu senyawa yang mempengaruhi reaksi kimia tanpa masuk kedalam produk. Sedangkan W. Ostwald mendefinisikan katalis sebagai senyawa yang dapat mempercepat reaksi tanpa turut bereaksi (Moore dan Pearson, 1981). Akan tetapi penelitian lain menemukan adanya interaksi yang terjadi antara reaktan dan katalis, sehingga menyempurnakan definisi yang diungkapkan oleh Ostwald. Definisi katalis yang dapat diterima saat ini adalah senyawa yang

dapat mempercepat laju reaksi kimia tanpa terlibat dalam reaksi secara permanen (Augustine, 1996). Penelitian lain yang dilakukan oleh Jean Baptiste Perrin pada tahun 1919, menyebutkan bahwa katalis adalah suatu senyawa yang dapat mentransfer energi ke reaktan, sehingga molekul-molekulnya dapat diaktifkan (Li, 2005).

Katalisis merupakan salah satu cara untuk mendapatkan efisiensi produksi dalam kehidupan industri kimia. Dalam industri lebih dari 75% proses produksi bahan kimia disintesis dengan bantuan katalis. Oleh karena itu, sintesis katalis baik organik maupun anorganik perlu dikembangkan dan dimodifikasi, sehingga kegunaannya dapat ditingkatkan dan efek samping terhadap lingkungan dapat dikurangi seminimal mungkin. Kegunaan katalis pada proses produksi adalah katalis digunakan pada reaksi kimia menghasilkan produk yang diinginkan lebih dominan dari pada produk samping. Hal ini menunjukkan bahwa katalis memiliki selektivitas untuk reaksi kimia yang dapat diartikan bahwa katalis juga meningkatkan *yield*/hasil reaksi (Rutjes, 2009).

Parameter yang digunakan untuk menilai baik dan buruknya katalis sebagai berikut :

- Selektivitas yaitu selektif terhadap produk yang diinginkan dan mengurangi produk samping.
- Aktivitas yaitu peran katalis yang dapat mengkonversi reaktan agar terbentuk produk.
- Stabil pada perlakuan reaksi yang membutuhkan waktu lama atau memungkinkan untuk katalis dapat digunakan kembali.

(Ertl dan Knözinger, 1991)

Berdasarkan fasa ketika reaksi, katalis dibedakan menjadi dua yaitu katalis homogen dan katalis heterogen.

2.3.1 Katalis Homogen

Katalis homogen adalah katalis yang mempunyai fasa sama dengan reaktan yang dikatalisis. Fasa pada katalis homogen biasanya adalah fasa cair. Katalis homogen digunakan untuk reaksi pada suhu dan tekanan yang rendah serta spesifik untuk reaksi-reaksi tertentu (Cox, 2004). Katalis homogen dapat membentuk produk dengan hasil produk yang tinggi karena molekul pada katalis aktif untuk saling berinteraksi dengan reaktan (Gates, 1992).

Beberapa contoh katalis homogen yang digunakan adalah seperti H_2SO_4 , HF, HClO_4 dan H_3PO_4 . Dan ada pula katalis homogen yang bersifat asam Lewis dan asam Brønsted atau kombinasi dari asam Lewis dan asam Brønsted seperti BF_3 , AlCl_3 dan ZnCl_2/HCl . Akan tetapi terdapat beberapa kelemahan dari katalis homogen ini. Pemisahan katalis homogen dengan produk sulit dilakukan karena keduanya memiliki fasa yang sama. Selain itu, penggunaan katalis homogen secara konvensional perlu dibatasi karena katalis homogen dapat bersifat korosif, sehingga pembuangan dari katalis dapat mengakibatkan pencemaran lingkungan (Hinze dkk, 2008). Oleh karena itu, perkembangan katalis sekarang semakin pesat dan peneliti memulai untuk menggunakan katalis heterogen.

2.3.2 Katalis Heterogen

Katalis heterogen adalah katalis yang mempunyai fasa berbeda dengan reaktan dalam reaksi yang dikatalisis. Pada umumnya, katalis heterogen yang berlangsung adalah fasa padat-gas dan fasa padat-cair. Dalam dunia industri, katalis heterogen digunakan karena proses reaksi dapat berlangsung lebih cepat dan biaya produksi yang relatif rendah.

Proses katalisis pada katalis heterogen berlangsung pada permukaan katalis yang mempunyai fasa padat. Permukaan katalis memiliki sifat aktif yang menjadi tempat berlangsungnya reaksi antar reaktan. Tidak semua permukaan katalis memiliki sifat aktif yang sama. Sifat ini menyebabkan katalis heterogen kurang efektif dibandingkan dengan katalis homogen. Katalis

heterogen tetap digunakan karena mudah dipisahkan dari produk nantinya. Selain itu, dapat didaur ulang, digunakan kembali, stabil pada suhu yang relatif tinggi dan sangat mudah digunakan dalam bentuk yang sederhana (Murzin dan Salmi, 2005).

Mekanisme yang terjadi pada katalis heterogen melibatkan terjadinya interaksi adsorpsi reaktif, area permukaan katalis dan desorpsi pada katalis. Tahapan-tahapan reaksi katalis dengan reaktan yaitu pertama terjadi difusi luar reaktan, kedua difusi dalam reaktan, kemudian adsorpsi pada pusat aktif katalis sehingga terjadi reaksi pada permukaan katalis untuk pembentukan produk. Selanjutnya desorpsi produk reaksi, difusi dalam produk dan difusi luar produk (FCI, 1996).

Pada katalis heterogen, sisi aktif katalis merupakan komponen utama untuk terjadinya aktivitas katalitik. Katalis heterogen sebelum digunakan dilakukan aktivasi terlebih dahulu agar tidak mempengaruhi reaksi yang terjadi. Aktivasi katalis perlu dilakukan agar katalis dapat lebih banyak membantu terjadinya reaksi. Contoh aktivasi adalah reduksi logam oksida menghasilkan logam aktif (Shriver dan Atkins, 1999).

Penelitian tentang aplikasi katalis heterogen pada beberapa reaksi kimia sudah mulai berkembang. Seperti zeolit, ZSM-5, Amberlyst, Nafion, MOF, MgF_2 dan masih banyak lagi. Aplikasi dari katalis heterogen ini seperti untuk sintesis Biodiesel, sintesis α -tokoferol, reaksi asetilasi gliserol dan lainnya.

2.4 Teori Asam Basa

Teori asam-basa menjelaskan tentang definisi suatu sifat senyawa asam dan basa yang memiliki banyak pengertian tersendiri mengenai konsep asam-basa yang ada dan tidak dapat dikatakan bahwa teori tersebut tidak benar. Semua definisi asam-basa yang pernah dikemukakan dapat saling melengkapi satu sama lain (Huheey, 1983).

2.4.1 Asam Basa Brønsted

Teori asam basa menurut Brønsted, asam adalah spesi yang dapat mendonor proton (H^+) dan basa adalah spesi yang

sapat menerima proton (H^+). Berdasarkan hal tersebut, reaksi asam dan basa melibatkan adanya transfer proton. Molekul atau spesi dapat berperan sebagai asam atau basa sesuai dengan kemampuan spesi tersebut untuk dapat melepas atau menerima proton (Manku, 1989). Molekul setelah asam Brønsted yang kehilangan proton disebut basa konjugat dan molekul ketika basa menerima proton disebut asam konjugat. Contoh reaksi sebagai berikut :



Pada persamaan reaksi 2.1 HCl berperan sebagai asam saat bereaksi dengan amonia sehingga molekul HCl adalah asam Brønsted dan NH_4^+ adalah asam konjugatnya. Teori asam basa menurut Brønsted ini memiliki kelemahan yaitu hanya dapat memperlihatkan sifat asam atau basa suatu molekul yang hanya memiliki proton yang terlibat dalam reaksi (Susetyo, 1987).

2.4.2 Asam Basa Lewis

Teori asam basa Lewis yang dikemukakan oleh Gilbert N. Lewis tahun 1923 menjelaskan asam lewis adalah spesi yang tidak memiliki kelompok elektron sehingga dapat menerima pasangan elektron yang memungkinkan membentuk ikatan koordinasi. Sebaliknya basa adalah spesi yang memiliki pasangan elektron sehingga dapat memberikan elektronnya agar terbentuk ikatan koordinasi. Definisi tersebut mengacu pada reaksi yang menggunakan medium air. Interaksi asam basa Lewis banyak dijumpai pada fenomena sederhana seperti kompleksasi dan ekstraksi ion logam, adsorpsi dan pemutusan padatan ionik dalam keadaan padat pada reaksi dan lain-lain (Jensen, 1980).

Meskipun katalis asam Lewis yang bebas logam lebih berperan, seperti katalis silikon hipervalen, katalis karbokation dan katalis kation fosfonium) akan tetapi masih banyak digunakan juga jenis asam Lewis kuat yang menggunakan logam sebagai komposisinya atau kompleks dengan ligan lemah. Diantara yang paling sederhana dan sering digunakan adalah Al dan B trihalida, serta halida dengan kation lain seperti $FeCl_3$,

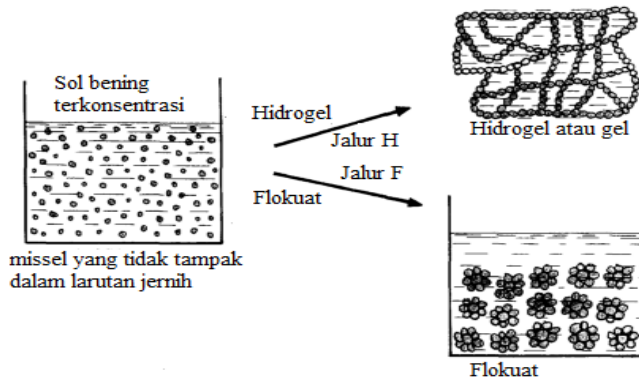
ZnCl_2 , TiCl_4 , SbF_5 , SnCl_4 , BiCl_3 dan masih banyak yang lain (Elsevier B.V, 2014).

Suatu katalis yang akan digunakan bergantung dari keasamannya, termasuk Lewis dan Brønsted karena dari keasaman dapat diketahui kekuatan asam permukaan katalis. Sifat permukaan katalis tergantung dari metode sintesis katalis. Metode sol gel merupakan metode yang mudah untuk dilakukan dan diperoleh homogenitas yang tinggi. Oleh karena itu, pada penelitian ini dipilih metode sol gel untuk sintesis katalis.

2.5 Metode Sol-gel

Sol-gel adalah salah satu metode sintesis katalis yang sudah sering digunakan sekarang ini. Metode ini baik untuk mengontrol bentuk, ukuran dan komposisi logam dalam bentuk nano. Aplikasi yang dapat digunakan dari material nano adalah berupa material penyimpan energi, katalis, optik dan elektronik. Pada awal 1930, Kistler membuat aerogel yang dianggap sebagai cara sederhana dari metode sol-gel yaitu silika aerogel disintesis melalui metanol dan pelarutnya ditukar dengan gel yang berasal dari *water-glass* (Sakka, 2013).

Pada metode sol-gel ini, larutan akan mengalami perubahan fasa menjadi sol yaitu koloid yang mempunyai padatan tersuspensi dalam larutannya dan setelah itu menjadi gel. Awal pembentukan dari material dengan menggunakan metode sol-gel adalah membentuk alkoksida logam yang akan digunakan menjadi prekursor untuk tahap selanjutnya. Prekursor alkoksida logam dapat membuat sol terdispersi secara merata karena mengurangi terjadinya pengendapan (Rüdiger dkk., 2007). Mekanisme proses pembentukan sol-gel dapat dilihat pada Gambar 2.4



Gambar 2.4 Proses Pembentukan Sol-Gel (Perego dan Villa,1997)

Proses pembentukan gel dipengaruhi oleh gelating agent karena harus dapat melarutkan dan mendispersi monomer alkoksida secara merata. Sebaiknya hindari pembentukan secara flokuasi karena jalur tersebut dapat membentuk endapan dan flokuat yang padat daripada hidrogel. Berdasarkan hal tersebut faktor yang dapat mempengaruhi proses gelasi adalah konsentrasi dari misel (*micelles*), kekuatan ion larutan, suhu dan pH (Perego dan Villa, 1997).

2.6 Katalis Doping

Katalis doping adalah katalis yang dipreparasi dengan cara penambahan secara berurutan antara logam dan prekursor lain yang digunakan dalam sintesis katalis. Padatan yang terbentuk dikeringkan untuk menghilangkan pelarut yang digunakan dan pada tahap terakhir, katalis diaktivasi dengan dilakukan kalsinasi atau reduksi. Proses doping dapat memberikan fasa aktif katalis sebagai suatu fasa padatan baru (Campanati, 2003).

Penelitian tentang doping sudah lebih berkembang. Salah satu contoh adalah yang dilakukan Maofei Ran dkk (2014) yaitu menambahkan logam Mn pada struktur katalis NiMgO untuk sintesis *multi-walled* karbon nanotube. Hasil menunjukkan doping dengan logam Mn dapat meningkatkan yield karbon. Selain itu

juga penelitian yang dilakukan Murthy dkk (2004) yang mengemukakan dengan doping logam Fe pada MgF_2 dapat menunjukkan adanya sisi asam Lewis dan aktivitas katalitik yang baik.

2.7 Tinjauan Instrumen

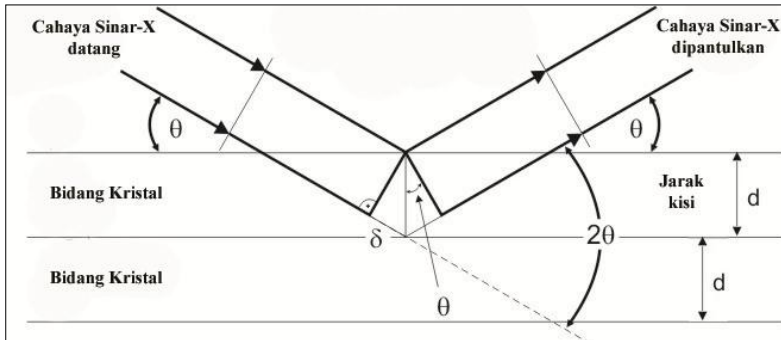
Katalis hasil sintesis kemudian dikarakterisasi. Instrumen yang digunakan dalam karakterisasi katalis adalah *X-ray Diffraction* (XRD), FTIR dan untuk analisis kualitatif hasil katalis dengan kromatografi gas (GC).

2.7.1 XRD (X-ray Diffraction)

Teknik karakterisasi yang dilakukan terhadap katalis salah satunya adalah dengan menggunakan X-ray Diffraction (XRD). XRD dapat mengidentifikasi struktur kristal katalis dan untuk menentukan kristalinitas yang terbentuk. Katalis heterogen yang banyak dijumpai berbentuk padatan kristal seperti zeolit, ZSM-5, oksida logam dan logam berpenyangga. Dari XRD dapat diketahui sifat-sifat fasa kristal dan ukuran kristal (Leofanti, 1997). Kristal merupakan susunan yang rapat dan teratur dari atom-atom. Dari susunan atom-atom tersebut dapat menentukan ukuran dan struktur kristal. Apabila katalis tersebut nonkristal, maka akan menunjukkan derajat kristalinitas dengan pola difraksi pendek (Cullity, 1956).

Saat suatu material padafasa padat, kedudukan atom-atom tersusun teratur dan membentuk bidang-bidang kristal. Apabila diberi sinar-X pada bidang-bidang kristal tersebut, akan timbul pola-pola difraksi. Dalam penggunaan XRD untuk karakterisasi, sinar-X yang ditembakkan ke kristal, maka sinar tersebut akan dipantulkan kembali oleh kisi kristal. Pemantulan sudut datang sinar-X adalah spesifik dan nantinya berhubungan dengan jarak kisi dari kristal yang dianalisis. Pola difraksi akan diplot berdasarkan intensitas *peak* yang menyatakan peta parameter kisi kristal atau indeks Miller (hkl) sebagai fungsi 2θ (Richardson, 1989).

Cahaya monokromatik ditembakkan pada material kristalin. Saat mengenai material, material memantulkan (refleksi) pada sudut θ yang berbeda-beda yang dapat dilihat pada Gambar 2.5



Gambar 2.5 Difraksi Sinar-X

Pola difraksi sinar-X yang dihasilkan berhubungan dengan kisi sesuai dengan indeks Miller dan terjadi pada posisi sudut (2θ), panjang gelombang (λ) serta jarak tiap bidang atomik kisi Kristal (d) yang dijelaskan dengan Hukum Bragg sebagai berikut :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.2)$$

keterangan :

n = orde (1,2,3,...)

λ = panjang gelombang

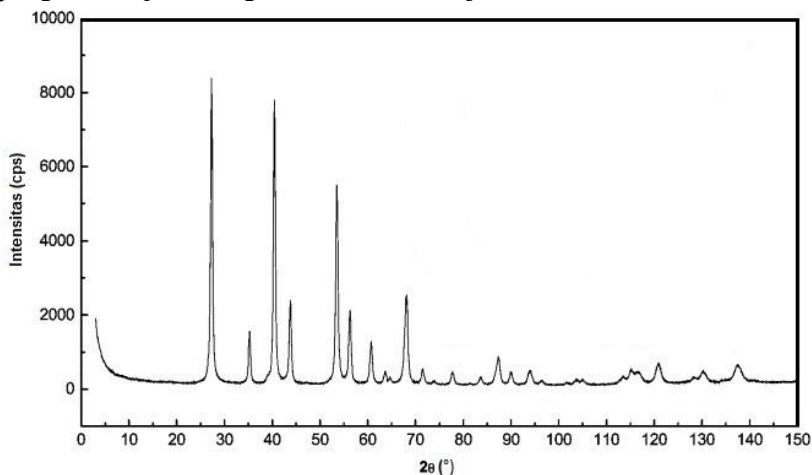
d = jarak antar bidang kisi Kristal

θ = sudut deviasi difraksi sinar

Sinar-X dipantulkan oleh bidang kristal hanya pada saat sudutnya memenuhi persamaan Bragg, selain dari sudut tersebut maka terjadi interferensi destruktif (Cullity, 1956). Aplikasi dari difraksi sinar-X ini untuk identifikasi suatu senyawa yang tidak diketahui didasarkan pada puncak kristalinnya (Rayalu dkk, 2005).

Beberapa katalis telah disintesis dan dikarakterisasi dengan XRD, salah satunya adalah MgF_2 yang menghasilkan difraktogram seperti pada Gambar 2.6. Karakterisasi struktur

MgF₂ dilakukan setelah dikalsinasi pada suhu 400 °C dengan pengukuran pada range 2θ 2°-150° (Wojciechowska dkk, 2000).

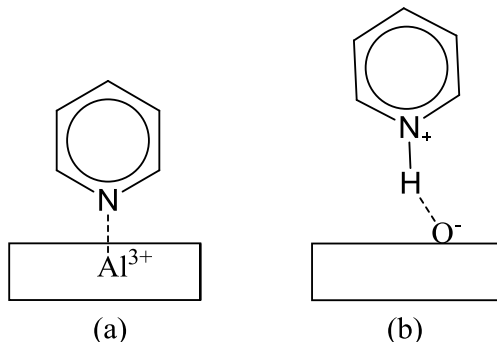


Gambar 2.6 Difraktogram MgF₂ (Wojciechowska dkk, 2000)

2.7.2 Penentuan Keasaman Katalis dengan Metode Adsorpsi Piridin-FTIR

Penentuan keasaman katalis digunakan metode adsorpsi piridin-FTIR. Pada permukaan keasaman diperlukan molekul probe agar diketahui sisi asam dari padatan. Molekul yang digunakan sebagai *probe* untuk penentuan keasaman katalis seperti NH₃, piridin, NO, CO, CH₃CN, asetonitril dan benzene (Jacobs dkk, 1997 ; Zaki dkk, 2001). Sebagai molekul probe, piridin bersifat basa akan teradsorpsi pada situs asam di permukaan katalis. Semakin banyak piridin yang teradsorpsi maka semakin tinggi intensitas spektrum yang didapatkan. Dengan spektroskopi inframerah dapat diketahui interaksi antara piridin dengan kation logam yang memiliki orbital kosong yaitu sisi asam lewis dan interaksi piridin dengan proton membentuk ion piridium yaitu sisi asam Brønsted. Pita serapan yang muncul dari interaksi piridin dengan kation logam pada bilangan gelombang di 1440-1425 cm⁻¹ dan interaksi piridin dengan proton pada bilangan gelombang 1550-1545 dan 1493 cm⁻¹ (Layman dkk.,

2003). Sebagai contoh interaksi piridin dan katalis alumina dapat dilihat pada Gambar 2.7



Gambar 2.7 Interaksi piridin dengan permukaan katalis alumina
(a) Asam Lewis, dan (b) Asam Brønsted (Layman dkk., 2003)

2.7.3 Adsorpsi Gas N₂

Adsorpsi gas merupakan suatu teknik karakterisasi untuk menganalisis struktur berpori pada permukaan suatu padatan atau kristal yang digunakan dalam metode Brunauer, Emmet dan Teller (Haber dkk, 1995). Pada teknik ini dilakukan pengaliran gas Nitrogen dan padatan berpori sebagai adsorbennya. Molekul N₂ yang teradsorb dapat memberikan informasi tentang luas area dari permukaan padat yang telah dilapisi oleh molekul N₂. Analisis ini digunakan pada material seperti katalis atau material penyimpan gas seperti zeolit, MoF, oksida logam dan karbon aktif yang membutuhkan informasi luas permukaan (Sing dkk, 1985).

Prinsip pengukuran luas permukaan adalah adsorpsi secara fisika (fisisorpsi). Gas N₂ yang bersifat inert dilewatkan pada permukaan padatan sehingga melapisi permukaan pada lapisan pertama (*monolayer*) dilakukan pada suhu 77 K dan tekanan vakum. Luas permukaan dapat dihitung dari banyaknya molekul N₂ yang teradsorb pada lapisan monolayer. Luas permukaan yang

dihitung adalah luas permukaan partikel tiap satuan massa atau volume dari material (Mikhail dan Robens, 1983).

Model pendekatan yang dilakukan Brunauer, Emmet dan Teller (BET) menggunakan pendekatan adsorpsi multilayer dengan persamaan:

$$\frac{P/P_o}{V_a[1-(\frac{P_o}{P})]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{C} \frac{P/P_o}{V_m} \quad (2.3)$$

dimana V_a adalah volume adsorbat yang teradsorpsi pada tekanan P dan suhu absolut T (cm^3/g), V_m adalah volume adsorbat yang membentuk lapisan monolayer (cm^3/g), P adalah tekanan uap adsorbat (atm), P_o adalah tekanan uap murni adsorbat (atm) dan C adalah konstanta BET pada lapisan monolayer.

Kemudian di plot fungsi antara $\frac{P/P_o}{V_a[1-(\frac{P_o}{P})]}$ dan $(\frac{P_o}{P})$, maka didapatkan garis lurus, V_m didapat dari nilai *slope* dan C didapat dari nilai intersep. Luas permukaan dihitung dengan rumus :

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m}{22414} N \sigma 10^{-18} \quad (2.4)$$

dimana N merupakan bilangan Avogadro ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) dan σ merupakan luas rata-rata adsorbat pada monolayer (nm^2). Jika diasumsikan adsorbatnya adalah gas nitrogen dan densitasnya berupa cairan maka nilai σ dapat dicari dengan rumus :

$$\sigma = 1,091 (M/Nd)^{2/3} 10^6 \quad (2.5)$$

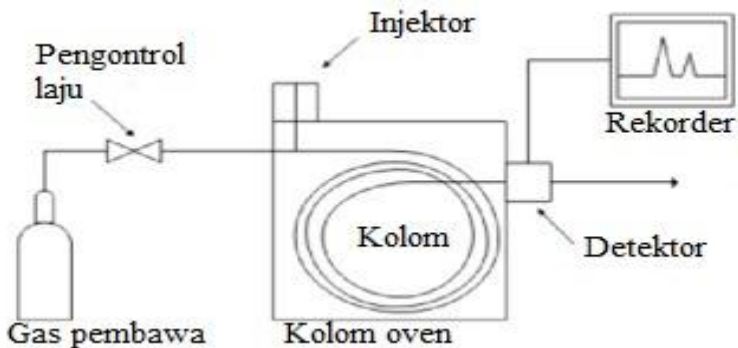
dimana M adalah berat molekul dan d adalah densitas adsorbat yang berupa cairan atau padatan. Sehingga didapat nilai σ sebesar $0,162 \text{ nm}^2$ pada suhu 77K (Mikhail dan Robens, 1983).

2.7.4 Kromatografi Gas (GC)

Kromatografi merupakan salah satu metode yang digunakan untuk analisis kualitatif dan kuantitatif komponen yang tercampur. Prinsip dari kromatografi adalah pemisahan komponen-komponen yang terdistribusi dalam dua fasa yaitu fasa diam yang merupakan lapisan stasioner berupa kolom kapiler dari silika yang dilapisi polimer protektif dengan diameter kolom

sekitar 150-300 μm dan panjang sekitar 100 m. Fasa kedua yaitu fasa gerak merupakan gas pembawa yang memiliki sifat inert seperti argon. Dalam instrumen kromatografi gas terdapat detektor. Beberapa macam detektor pada kromatografi gas adalah FID (*Flame Ionization Detector*), MS (*Mass Spectroscopy*), TCD (*Thermal conductivity Detector*) dan ECD (*Electron Capture Detector*).

Prinsip kerja dari kromatografi gas diawali dengan perubahan fasa sampel menjadi gas dan masuk dalam kolom melalui injektor. Kemudian komponen-komponen dalam sampel terdistribusi antara fasa diam dan fasa gerak. Setelah itu komponen yang keluar dari kolom diterima detektor dan diolah dengan program computer sebagai kromatogram. Skema kerja kromatografi gas ditunjukkan pada Gambar 2.8



Gambar 2.8 Skema Kerja Kromatografi Gas

Hasil analisis dengan kromatografi gas didapatkan data secara kualitatif dan kuantitatif. Analisis secara kualitatif dilihat dari pencocokan waktu retensi dari senyawa yang dianalisis dengan waktu retensi produk. Untuk analisis secara kuantitatif dengan metode persentase puncak, standar internal dan standar external.

Persentase luas puncak diketahui dengan menghitung persentase analit dalam sampel, dipilih puncak yang sesuai

dengan analit kemudian dibagi dengan jumlah luas semua puncak. Metode internal standar menghitung variasi dalam kromatografi gas. Sampel yang dianalisis merupakan standar internal dengan waktu retensi dan luas permukaan yang diperkirakan. Metode ini membutuhkan dua analisis yaitu analisis yang mengandung senyawa tertentu yang diketahui jumlahnya kemudian faktor respon internalnya dihitung dan diketahui jumlah standar yang ditambahkan pada sampel dan mengandung analit yang tidak diketahui konsentrasinya kemudian dihitung jumlah analit. Perhitungan faktor respon dan jumlah analit dengan persamaan sebagai berikut :

$$\text{Faktor Respon} = \frac{\text{Luas}_{\text{IS}} \times \text{Jumlah}_{\text{SC}}}{\text{Jumlah}_{\text{IS}} \times \text{Luas}_{\text{SC}}} \quad (2.6)$$

$$\text{Jumlah senyawa} = \frac{\text{Jumlah}_{\text{IS}} \times \text{Luas}_{\text{SC}} \times \text{IRF}_{\text{SC}}}{\text{Luas}_{\text{IS}}} \quad (2.7)$$

Keterangan :

IS = standar internal

SC = senyawa spesifik

IRF = faktor respon internal

Selanjutnya adalah metode standar eksternal yang membutuhkan analisis dari beberapa sampel dan mencatat luas permukaan analit. Faktor respon dihitung dengan persamaan sebagai berikut :

$$\text{Faktor Respon} = \frac{\text{Luas puncak}}{\text{Jumlah analit}} \quad (2.8)$$

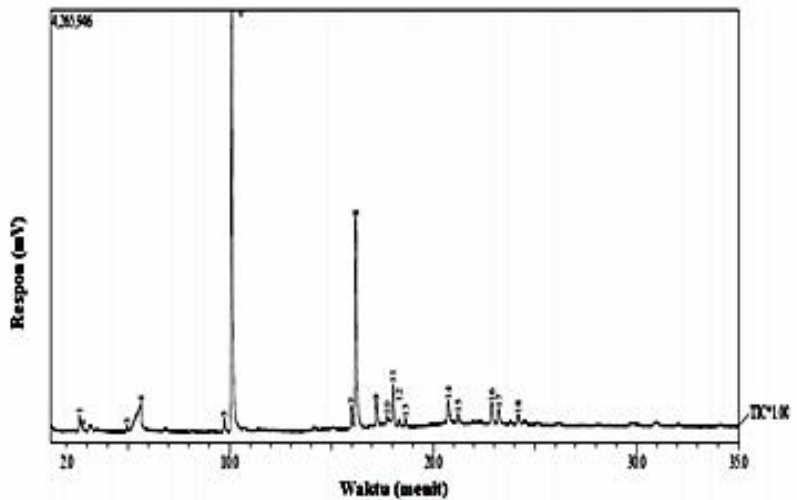
Dari faktor respon tersebut, dapat dihitung faktor respon relatif untuk setiap analit kemudian dapat dihitung konsentrasi analit A yang tidak diketahui akan tetapi konsentrasi B sudah pasti diketahui dengan persamaan :

$$\text{Faktor Respon Relatif (RRF)} = \frac{\text{Faktor respon A}}{\text{Faktor respon B}} \quad (2.9)$$

$$\text{Konsentrasi A} = \frac{\text{Luas puncak A}}{\text{Luas puncak B}} \times \frac{1}{\text{RRF}} \times \text{Konsentrasi B} \quad (2.10)$$

(Rome, 2012)

Kromatografi gas biasanya digunakan untuk analisis suatu senyawa dalam suatu sampel sebagai contoh yang dilaporkan oleh Sukmajaya dkk (2012) seperti pada Gambar 2.9 yang menampilkan kromatogram minyak atsiri daun tenggulun.



Gambar 2.9 Kromatogram Minyak Atsiri Daun Tenggulun

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Pada penelitian ini digunakan peralatan gelas sederhana yaitu beaker gelas, gelas ukur, labu ukur, pipet, kaca arloji, spatula, magnetik *stirer* dan peralatan plastik seperti beaker plastik, labu ukur plastik, pipet plastik. Selain itu digunakan neraca elektrik, *hotplate-stirer* dan seperangkat alat refluks. Instrumentasi yang digunakan adalah spektrofotometer serapan atom (SSA), difraksi sinar-X Philips X-Pert, spektrofotometer FTIR *Shimazu*, adsorpsi gas *N₂ Quantachrome Nova* dan kromatografi gas GC7900 dengan detektor FID.

3.1.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah CuSO_4 (*Merck*, 99,9%), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (*Merck*, 99,9%), etilen glikol (*Merck*, 99,9%), gliserol (*Aldrich*, 99%), HF (*Merck*, 99,9%), asam asetat glasial (*Merck*, 99,9%), piridin (*Merck*, 99,5%), gas N_2 (*purity* 99,95%) dan akuabides.

3.2 Prosedur Kerja

3.2.1 Sintesis MgF_2

Sintesis katalis MgF_2 dibuat sesuai dengan metode yang dilakukan oleh Murwani dkk (2004) yaitu dilakukan dengan cara melarutkan $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dalam etilen glikol. Kemudian ditambahkan larutan HF 40% tetes demi tetes sesuai perhitungan stoikiometri hingga terbentuk sol. Sol diaduk terus menerus sampai terbentuk gel. Gel diperam pada suhu ruang sampai terbentuk gel sempurna dan filtrat. Kemudian filtrat dipisahkan dari gel dengan cara dekantasi. Kemudian dicuci dengan aquabides dan dikeringkan dalam oven suhu 105°C . Padatan

yang terbentuk dikalsinasi pada suhu 400°C selama 4 jam. Kemudian padatan hasil kalsinasi dikarakterisasi.

3.2.2 Sintesis Katalis $Mg_{1-x}Cu_xF_2$

Sebelum sintesis katalis dilakukan preparasi larutan stok Cu^{2+} . Larutan stok dibuat dari $CuSO_4$ dilarutkan dalam 10 mL akuabides. Karena sifat dari Cu^{2+} yang higroskopis, maka dilakukan penentuan konsentrasi Cu^{2+} dengan spektrofotometer serapan atom (SSA).

Sintesis katalis $Mg_{1-x}Cu_xF_2$ ($x = 0,025; 0,050; 0,100$ dan $0,0150$ mol) dilakukan dengan cara pelarutan $Mg(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ dan larutan Cu^{2+} sesuai kebutuhan dalam etilen glikol. Kemudian larutan HF 40% ditambahkan tetes demi tetes sesuai perhitungan stoikiometri hingga terbentuk sol. Sol diaduk terus menerus sampai terbentuk gel. Gel diperam pada suhu ruang sampai terbentuk gel sempurna dan filtrat. Kemudian filtrat dipisahkan dari gel dengan cara didekantasi, selanjutnya gel dicuci dengan akuabides dan dikeringkan pada suhu 105°C sampai diperoleh padatan kering. Padatan yang terbentuk dikalsinasi pada suhu 400°C selama 4 jam. Kemudian padatan hasil kalsinasi dikarakterisasi

3.3 Karakterisasi Katalis

3.3.1 Struktur Padatan Katalis dengan Difraksi Sinar-X (XRD)

Struktur katalis dikarakterisasi dengan XRD. Karakterisasi dengan XRD dilakukan dengan cara sampel katalis sebanyak ± 1 gram digerus sampai halus, lalu diletakkan pada sample holder, dipadatkan dan diratakan permukaannya. Selanjutnya dikarakterisasi dengan Difraktometer, Sinar-X dengan sumber radiasi $Cu K\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) dengan sudut 2θ antara 20-80° dan inkremen sebesar 0,05°. Difraktogram yang diperoleh dicocokkan dengan standar program PCPDFWIN dari *database JCPDS-International Centre of diffraction* tahun 2001.

3.3.2 Penentuan Keasaman Katalis dengan Metode Adsorpsi Piridin-FTIR

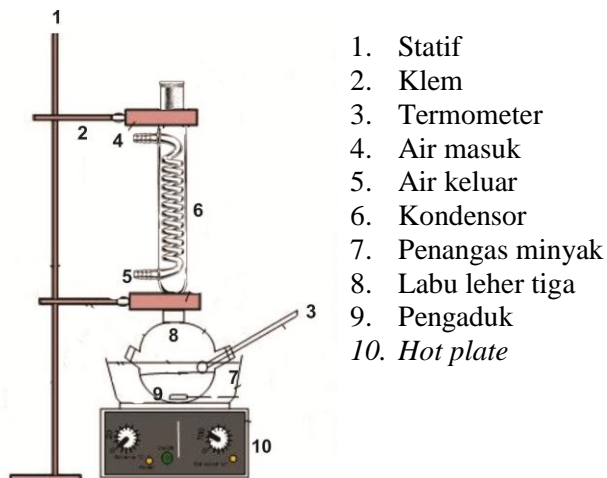
Katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$ ($x = 0,025$; $0,050$; $0,100$ dan $0,0150$ mol) ditentukan keasamannya dengan metode adsorpsi piridin. Katalis dimasukkan ke dalam pipa kaca dan kedua ujungnya disumbat dengan *glass wool*. Setelah itu katalis dipanaskan pada suhu $150\text{ }^\circ\text{C}$ selama 1 jam dan dialirkan gas N_2 . Selanjutnya salah satu ujung yang disumbat dibuka dan ditetesi piridin 75 mg kemudian ditutup lagi sumbatan tersebut. katalis yang sudah ditetesi piridin dipanaskan kembali pada suhu $150\text{ }^\circ\text{C}$ selama 3 jam dan dialirkan gas N_2 . Katalis didiamkan selama 10 menit pada suhu ruang kemudian dilakukan analisis dengan spektrofotometer FTIR pada bilangan gelombang $1900\text{--}1300\text{cm}^{-1}$.

3.3.3 Pengukuran Luas Permukaan dengan Metode Adsorpsi Gas Nitrogen

Metode adsorpsi gas nitrogen dilakukan pada suhu 77 K dalam keadaan vakum. Padatan katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$ ($x = 0,025$; $0,050$; $0,100$ dan $0,0150$ mol) di *degassing* dan dialiri gas N_2 dengan laju alir $30\text{ cm}^3/\text{menit}$ pada suhu $125\text{ }^\circ\text{C}$ selama 3 jam. Didapatkan data yang nantinya dianalisis dengan program Quantrachrome® ASiQwinTM.

3.4 Uji Katalis pada Reaksi Asetilasi Gliserol

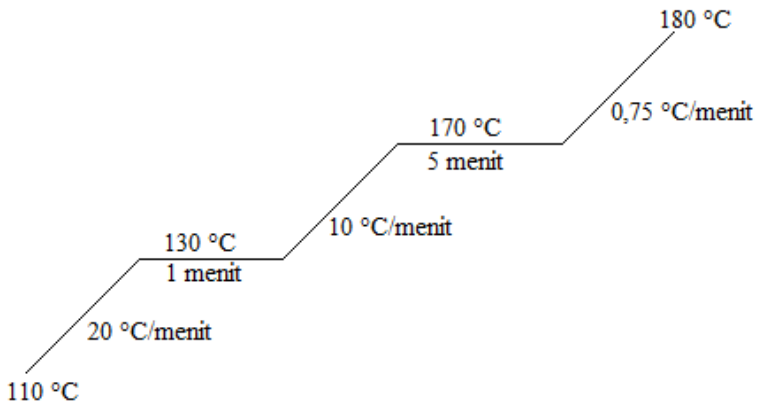
Katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$ ($x = 0,025$; $0,050$; $0,100$ dan $0,0150$ mol) digunakan pada reaksi asetilasi gliserol agar diketahui kinerja katalitiknya. Reaksi asetilasi gliserol dilakukan melalui metode refluks. Dipersiapkan rangkaian alat untuk reaksi seperti pada Gambar 3.1.



Gambar 3.1 reaktor uji katalisis

Reaksi asetilasi gliserol dilakukan dengan mencampurkan gliserol dan asam asetat dengan rasio 1:9 yaitu berat gliserol 0,63 gram dan berat katalis yang digunakan untuk reaksi asetilasi gliserol adalah 5% dari berat gliserol kira kira sebesar 31,5 mg. Reaksi dilakukan pada suhu 120 °C selama 5 jam. Kemudian campuran *disentrifuse* agar katalis terpisah. Filtrat yang dihasilkan kemudian dianalisis dengan kromatografi gas (GC) instrumen GC 7900 HP 88 dengan kondisi sebagai berikut

Inlet	: 300 °C
Detektor	: FID
Kolom	: EC TM – 5
Oven	: suhu oven diprogram dengan waktu dan suhu seperti pada diagram gambar 3.2



Gambar 3.2 Diagram kenaikan suhu pada oven

Setelah diatur seperti kondisi diatas, 10 μL filtrat diencerkan dalam 2 mL etanol. Setelah diencerkan, kemudian disuntikkan 10 μL filtrat ke dalam kromatografi gas dengan mikroliter *syringe*. Diperoleh data dan dilakukan perhitungan konversi, selektivitas dan yield produk melalui persamaan berikut.

$$\% \text{ Konversi} = \frac{\text{jumlah massa yang bereaksi}}{\text{jumlah massa mula - mula}} \times 100\% \quad (3.1)$$

$$\% \text{ selektivitas} = \frac{\text{jumlah massa produk}}{\text{jumlah massa yang bereaksi}} \times 100\% \quad (3.2)$$

$$\text{Yield} = \text{Selektivitas} \times \text{Konversi} \quad (3.3)$$

“halaman sengaja dikosongkan”

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

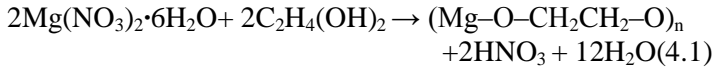
Pada penelitian ini dilakukan sintesis katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$ dengan doping logam Cu ke dalam MgF_2 . $x = 0,025$; $0,050$; $0,100$ dan $0,150$ mol. Hasil sintesis akan dikarakterisasi dengan difraktometer sinar-X (XRD) untuk mengetahui struktur kristalnya. Keasaman katalis ditentukan dengan metode adsorpsi piridin-FTIR dan luas permukaan (S_{BET}) diukur dengan metode adsorpsi gas Nitrogen. Setelah itu diuji kinerja katalis pada reaksi asetilasi gliserol kemudian hasil reaksi dianalisis dengan kromatografi gas detektor FID (*Flame Ionization Detector*).

4.1. Hasil Sintesis Katalis MgF_2

Pada sintesis katalis ini digunakan metode sol-gel. Menurut Perego dan Villa (1997), metode sol-gel memiliki banyak kelebihan yaitu mendapatkan padatan hasil sintesis yang memiliki homogenitas yang tinggi, volume pori dan luas permukaan yang besar serta distribusi ukuran pori yang merata.

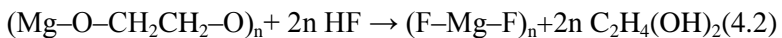
Sintesis katalis ini mengacu pada penelitian yang telah dilakukan oleh Murwani dkk., (2004) dalam sintesis MgF_2 . Prekursor yang digunakan adalah $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sebagai sumber kation Mg^{2+} dan HF sebagai sumber anion F^- serta etilen glikol sebagai pelarut yang juga berperan sebagai *gelating agent*. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dilarutkan dengan pelarut etilen glikol menunjukkan larutan yang bening tidak berwarna. Pelarut yang digunakan dalam penelitian ini berbeda dengan pelarut yang digunakan oleh Murwani dkk., (2004). Dalam penelitian ini digunakan etilen glikol, sedangkan Murwani dkk menggunakan etanol. Penggantian pelarut dari etanol menjadi etilen glikol bertujuan agar ukuran pori menjadi seragam seperti penelitian yang dilaporkan oleh A'yuni (2015). Proses pelarutan $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dalam *gelating agent* terjadi reaksi alkoholisis membentuk senyawa alkoksida logam (Rüdiger dkk, 2007). Reaksi antara $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dengan *gelating agent* sebagai berikut :

- Reaksi pembentukan alkoksida logam :



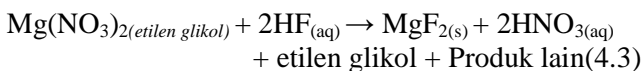
Selanjutnya dilakukan penambahan HF tetes demi tetes sambil diaduk. Penambahan HF menyebabkan larutan menjadi keruh yang merupakan indikasi bahwa tahap ini mulai terbentuk sol. Pengadukan dilakukan terus menerus hingga diperoleh gel yang ditandai dengan gerakan pengaduk yang terlihat semakin lambat. Dalam tahap ini terjadi reaksi fluorolisis yaitu reaksi antara alkoksida logam dengan pelarut HF 40% sebagai berikut :

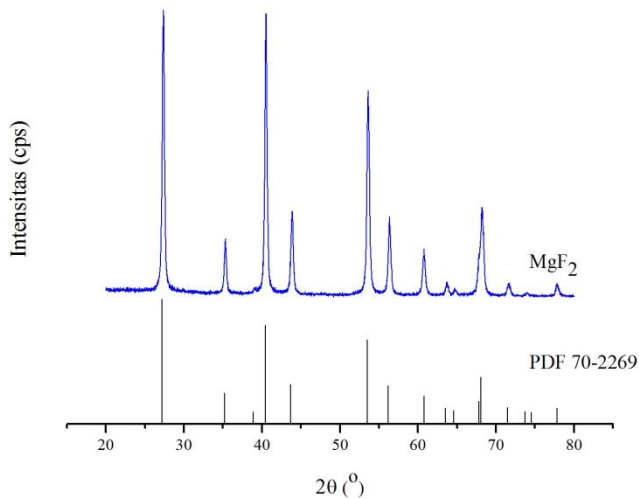
- Reaksi Fluorolisis :



Proses selanjutnya adalah pemeraman selama beberapa hari. Proses ini dilakukan agar terbentuk gel stabil. Hasil menunjukkan bahwa terdapat dua fasa yaitu fasa atas pelarut dan fasa bawah gel. Kemudian dilakukan proses pemisahan gel dengan pelarutnya. Setelah dipisahkan dari pelarut, gel dicuci dengan aquabides yang bertujuan untuk menghilangkan adanya ion nitrat (NO_3^-) dari sisa etilen glikol. Selanjutnya pengeringan pada suhu 105°C yang bertujuan untuk menghilangkan pelarut yang masih ada dalam gel. Proses pengeringan ini menghasilkan serbuk padatan putih yang disebut dengan gel kering atau *xerogel*. Selanjutnya dilakukan kalsinasi *Xerogel* pada suhu 400°C selama 4 jam. Hasil yang diperoleh berupa serbuk padatan dengan warna putih. Proses kalsinasi dilakukan agar terjadi dekomposisi jaringan pada *xerogel* sehingga dapat membentuk partikel katalis target.

Berikut merupakan reaksi keseluruhan yang terjadi pada pembentukan katalis MgF_2





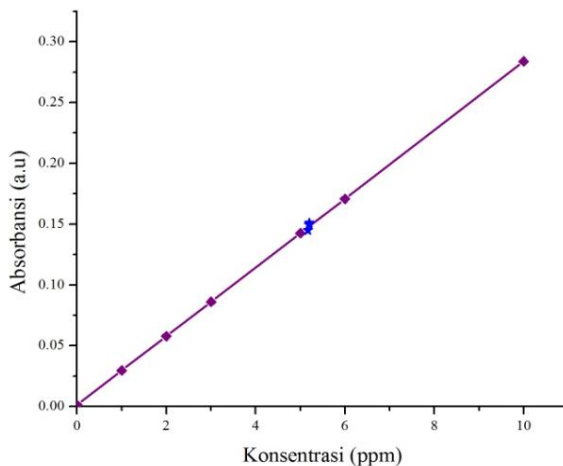
Gambar 4.1 Difraktogram MgF_2

Padatan hasil kalsinasi kemudian dikarakterisasi struktur kristalnya dengan *X-ray Diffraction* (XRD). Hasil karakterisasi berupa difraktogram dapat dilihat pada Gambar 4.2. Difraktogram data XRD yang diperoleh dicocokkan dengan standar dari *database JCPDS-Internasional Centre of diffraction* tahun 2001 dengan program PCPDFWIN. Difraktogram padatan dicocokkan dengan database MgF_2 (PDF 70-2269) sebagai acuan terbentuknya MgF_2 . Pada difraktogram padatan terlihat puncak khas pada 2θ $27,22^\circ$; $40,43^\circ$ dan $53,48^\circ$ yang juga terlihat pada database standar. Hal ini menunjukkan bahwa padatan merupakan katalis MgF_2 dengan struktur tetragonal. Selain itu difraktogram MgF_2 juga dicocokkan dengan database prekursor yaitu $\text{Mg}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (PDF 77-217) dan MgO yang mungkin terbentuk selama proses sintesis. Hasil difraktogram tidak menunjukkan adanya fasa lain karena tidak muncul puncak dari $\text{Mg}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ maupun MgO sehingga hasil sintesis MgF_2 merupakan fasa tunggal.

4.2. Hasil Preparasi Larutan Stok Cu^{2+}

Sebelum dilakukan sintesis katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$, larutan stok Cu^{2+} dibuat dengan cara pelarutan CuSO_4 anhidrat ke dalam 10 mL aquabides. Larutan Cu^{2+} ini menjadi larutan induk untuk doping logam Cu dalam MgF_2 . Larutan Cu^{2+} berwarna biru jernih. Hal ini seperti yang dilaporkan oleh Chamber dkk. Menurut Chamber dkk (1975) CuSO_4 anhidrat yang dilarutkan dalam air membentuk ion Cu^{2+} dan SO_4^{2-} , dan kation Cu^{2+} akan dikelilingi molekul H_2O membentuk kompleks $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ berwarna biru muda. Setelah larutan dibuat, dilakukan penentuan konsentrasi dari larutan Cu^{2+} dengan spektrofotometer serapan atom (SSA). Pada awalnya larutan standar dibuat dari konsentrasi 1 ppm hingga 10 ppm dari larutan standar Cu 1000 ppm. Masing-masing larutan diukur absorbansinya kemudian dibuat aliran konsentrasi terhadap absorbansi seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.2

Setelah dianalisis dengan SSA, konsentrasi larutan stok adalah sebesar 5,19 ppm. Larutan stok digunakan sebagai larutan



induk untuk doping pada katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$.

Gambar 4.2 Grafik Kurva Standar Larutan Cu

Setelah konsentrasi Cu^{2+} dalam larutan stok diperoleh, maka dilakukan sintesis katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$. Kebutuhan larutan stok dan prekursor lainnya untuk katalis dihitung sesuai dengan perbandingan mol stoikiometrinya dan ditampilkan pada Tabel 4.1, sedangkan kebutuhan etilen glikol untuk setiap sampel samasebesar 20 mL.

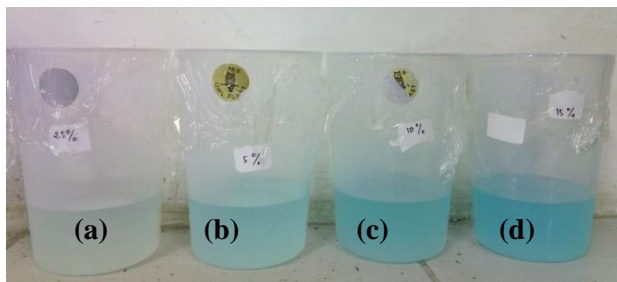
Tabel 4.1 Prekursor untuk Sintesis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$

Katalis	Prekursor		
	Magnesium nitrat (g)	Larutan Cu^{2+} (mL)	Hidrogen Fluorida (mL)
$\text{Mg}_{0,975}\text{Cu}_{0,025}\text{F}_2$	7,949	0,60696	35,18
$\text{Mg}_{0,950}\text{Cu}_{0,050}\text{F}_2$	7,624	1,1948	4,62
$\text{Mg}_{0,900}\text{Cu}_{0,100}\text{F}_2$	6,992	2,3133	33,52
$\text{Mg}_{0,850}\text{Cu}_{0,150}\text{F}_2$	6,408	3,3669	32,52
Total	28,973	7,48196	35,84

4.3 Hasil Sintesis Katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$

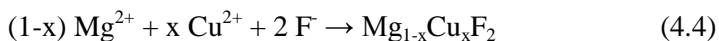
Pada penelitian ini dilakukan sintesis katalis doping $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$. Menurut Li (2005) doping dapat mempengaruhi keasaman dari katalis. Pada sintesis katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$ prekursor yang digunakan adalah $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sebagai sumber kation Mg^{2+} , larutan stok Cu^{2+} sebagai sumber logam dopant dan HF sebagai sumber anion F^- serta etilen glikol sebagai pelarut yang juga berperan sebagai *gelating agent*. Hasil pelarutan $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan larutan stok Cu^{2+} kedalam etilen glikol adalah larutan yang berwarna biru jernih, semakin banyak larutan Cu^{2+} yang ditambahkan warna biru semakin pekat. Pengamatan secara visual larutan hasil sesuai variasi dapat dilihat pada Gambar 4.3. Pada tahap ini pembentukan senyawa alkoksida logam seperti yang terjadi pada MgF_2 hanya saja sebagian

molekul Mg digantikan oleh Cu. Kemudian dilakukan penambahan HF menyebabkan larutan menjadi berwarna biru keruh yang merupakan indikasi terbentuknya sol. Reaksi fluorolisis yang terjadi sama halnya yang terjadi pada sintesis MgF_2 .



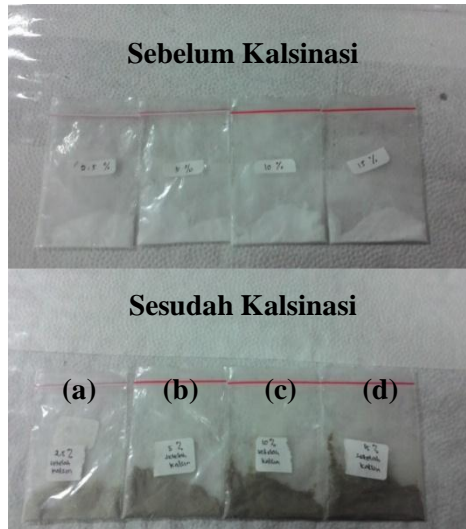
Gambar 4.3 Larutan hasil penambahan larutan Cu^{2+} pada variasi doping logam : (a) 0,025 mol Cu, (b) 0,05 mol Cu, (c) 0,100 mol Cu dan (d) 0,150 mol Cu

Perlakuan selanjutnya seperti pada sintesis MgF_2 . Berikut merupakan reaksi keseluruhan yang terjadi pada pembentukan katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$



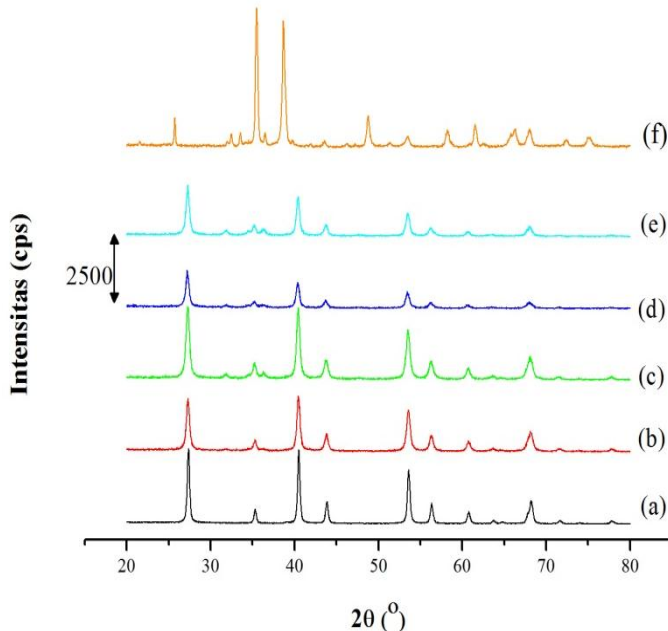
dengan nilai $x = 0,025; 0,05; 0,100$ dan $0,150$ mol.

Pengamatan secara visual sebelum dan sesudah dilakukan kalsinasi dapat dilihat pada Gambar 4.4 yang menunjukkan adanya perbedaan warna dari berwarna putih (sebelum kalsinasi) dan berwarna coklat kehitaman (sesudah kalsinasi). Semakin besar variasi doping logam yang dimasukkan, maka intensitas warna kehitaman pada padatan semakin kuat.



Gambar 4.4 Padatan katalis sebelum dan sesudah kalsinasi pada variasi *doping* logam: (a) 0,025 mol Cu, (b) 0,05 mol Cu, (c) 0,100 mol Cu dan (d) 0,150 mol Cu

Padatan hasil kalsinasi kemudian dikarakterisasi strukturnya dengan *X-ray Diffraction* (XRD). Difraktogram $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$ ($x = 0,025 ; 0,050 ; 0,100 ; 0,150$) dicocokkan dengan database MgF_2 (PDF 70-2269). Seluruh hasil difraktogram padatan dapat dilihat pada Gambar 4.5



Gambar 4.5 Difraktogram katalis : (a) MgF_2 , (b) $\text{Mg}_{0,975}\text{Cu}_{0,025}\text{F}_2$, (c) $\text{Mg}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{F}_2$, (d) $\text{Mg}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{F}_2$, (e) $\text{Mg}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{F}_2$, (f) CuO

Pada Gambar 4.5, masing-masing difraktogram dari $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$ ($x = 0,025 ; 0,050 ; 0,100 ; 0,150$) menunjukkan puncak sama dengan MgF_2 yaitu pada 2θ $27,22^\circ ; 40,43^\circ$ dan $53,48^\circ$. Hal tersebut dapat disimpulkan bahwa hasil sintesis katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$ ($x = 0,025 ; 0,050 ; 0,100 ; 0,150$) mempunyai struktur kristal utama yaitu MgF_2 dengan bentuk tetragonal.

Selain itu, seluruh difraktogram juga dicocokkan dengan puncak MgO dari prekursor $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan CuO dari logam dopant yang bertujuan untuk mengetahui adanya puncak lain selain puncak MgF_2 . Puncak MgO sesuai dengan standar PDF 77-217 tidak ditemukan dalam masing-masing difraktogram

$\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$. Puncak CuO dicocokkan dengan standar PDF 80-1916 tidak ditemukan dalam masing-masing difraktogram $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$. Pada difraktogram $\text{Mg}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{F}_2$ tidak terlihat perbedaan intensitas antara MgF_2 dengan puncak CuO tertinggi karena posisinya berhimpitan. Hal ini diperkuat dengan tidak adanya puncak khas CuO lain yang terlihat pada difraktogram $\text{Mg}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{F}_2$. Dapat disimpulkan katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$ hanya memiliki fasa MgF_2 .

Hasil pencocokkan katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$ ($x = 0,025 ; 0,050 ; 0,100 ; 0,150$) dengan MgF_2 menunjukkan adanya pergeseran nilai 2θ yang ditampilkan pada Tabel 4.2. Hal tersebut merupakan indikasi bahwa doping logam Cu telah dilakukan pada katalis MgF_2 .

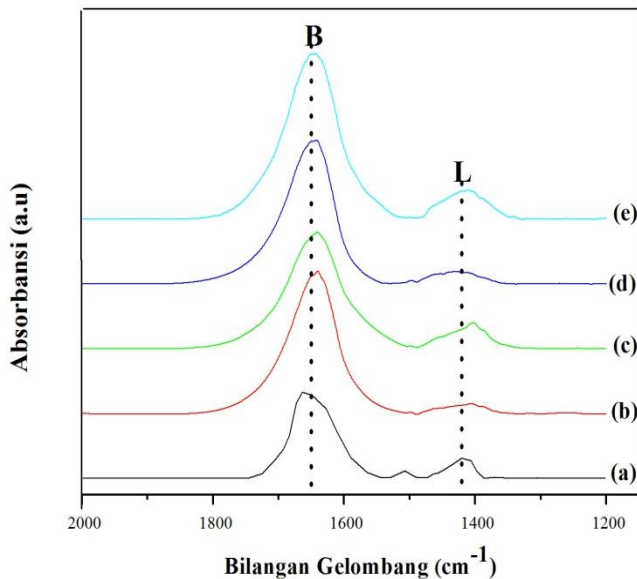
Tabel 4.2 Nilai pergeseran 2θ Katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$ pada XRD

Nilai x pada katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$	2θ (°)			
0	27,22	40,43	53,48	68,08
0,025	27,19	40,48	53,52	68,04
0,050	27,34	40,40	53,42	68,20
0,100	27,20	40,48	53,53	68,13
0,150	27,24	40,41	53,56	68,24

4.4 Penentuan Keasaman Katalis dengan Metode Piridin-FTIR

Pada penelitian ini keasaman katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$ ($x = 0,025 ; 0,050 ; 0,100 ; 0,150$) ditentukan dengan metode piridin-FTIR. Sebagai katalisator, keasaman memiliki peranan yang penting untuk suatu reaksi kimia. Keasaman yang terdapat pada permukaan katalis dapat berupa asam Lewis atau asam Brønsted (Murthy dkk, 2004). Dalam hal ini digunakan molekul piridin sebagai molekul probe untuk penentuan keasaman katalis karena piridin merupakan basa Lewis yang lebih teradsorpsi kuat daripada CO dan CH_3CN , sensitif terhadap sisi asam Lewis

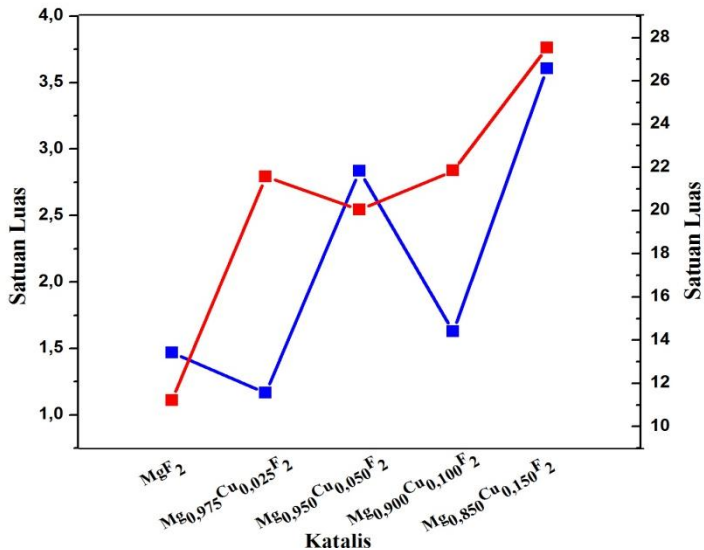
daripada NO serta lebih stabil dan selektif daripada NH_3 (Jacobs dkk, 1997 ; Zaki dkk, 2001). Asam Lewis dapat diketahui dari ikatan koordinasi antara pasangan elektron bebas pada atom nitrogen yang ada dimolekul piridin dengan orbital kosong katalis sedangkan asam Brønsted dapat diketahui dari adsorpsi dan protonasi ion piridium pada piridin oleh proton yang ada pada permukaan katalis. Kedua jenis ikatan penunjuk asam dari padatan dapat dilihat dengan bantuan spektrofotometer FT-IR. Hasil penentuan keasaman katalis dengan spektrofotometer FTIR dapat ditunjukkan pada Gambar 4.6



Gambar 4.6 Spektra FTIR keasaman katalis (a) MgF_2 ,
 (b) $\text{Mg}_{0,975}\text{Cu}_{0,025}\text{F}_2$, (c) $\text{Mg}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{F}_2$,
 (d) $\text{Mg}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{F}_2$, (e) $\text{Mg}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{F}_2$

Sisi asam Lewis dan asam Brønsted dapat dibedakan dalam spektra FTIR karena kedua sisi asam tersebut mempunyai karakteristik yang khas (Layman dkk, 2003). Pada spektra FTIR Gambar 4.7 terlihat dua pita serapan yang dihasilkan yaitu pada

1420 cm^{-1} dan 1640 cm^{-1} . Menurut Ali (2007) pita serapan yang muncul pada bilangan gelombang 1450 cm^{-1} merupakan serapan asam Lewis. Dan pita serapan pada bilangan gelombang 1640 cm^{-1} merupakan serapan dari sisi asam Brønsted.



Gambar 4.7 Grafik Keasaman Katalis : (—) keasaman Lewis, dan (—) keasaman Brønsted

Besarnya keasaman katalis ditentukan secara semikuantitatif melalui integrasi luasan dibawah puncak spektra FTIR pada massa katalis yang sama. Pada Gambar 4.6 menunjukkan grafik luas keasaman katalis yang menunjukkan bahwa katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$ ($x = 0,025 ; 0,050 ; 0,100 ; 0,150$) memiliki luas keasaman Brønsted dan Lewis yang lebih besar dari katalis MgF_2 kecuali asam Lewis dari $\text{Mg}_{0.975}\text{Cu}_{0.025}\text{F}_2$. Hal tersebut menjelaskan bahwa doping Cu yang dilakukan dalam MgF_2 mempengaruhi keasaman katalis.

4.5 Hasil Pengukuran Luas Permukaan Katalis dengan Metode Adsorpsi Gas N₂

Luas permukaan katalis sangat penting untuk material katalis karena dalam aplikasinya banyak aktivitas katalis juga dipengaruhi oleh luas permukaan seperti yang dilaporkan oleh Lee dkk (1997). Luas permukaan katalis (S_{BET}) dapat diukur dengan metode adsorpsi gas Nitrogen. Definisi luas permukaan adalah luas permukaan padatan per satuan massa (m^2/g).

Hasil pengukuran luas permukaan katalis (S_{BET}) MgF_2 dan $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$ ($x = 0,025 ; 0,050 ; 0,100 ; 0,150$) dapat dilihat pada Tabel 4.3

Tabel 4.3 Luas Permukaan Katalis

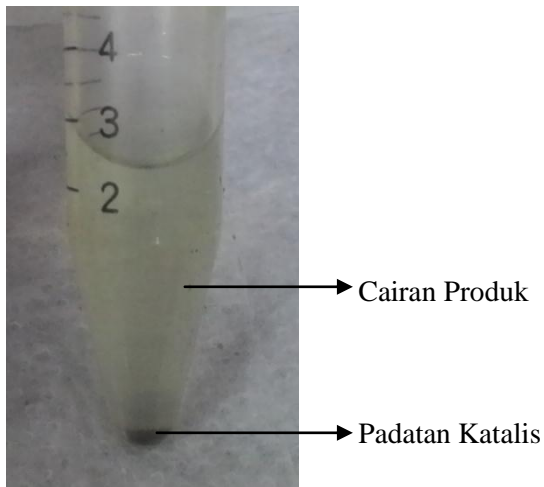
Katalis	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g})$
MgF_2	36,84
$\text{Mg}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{F}_2$	35,57
$\text{Mg}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{F}_2$	36,14
$\text{Mg}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{F}_2$	37,07

Luas permukaan katalis yang ditunjukkan pada Tabel 4.3 menunjukkan penurunan pada katalis $\text{Mg}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{F}_2$ dan $\text{Mg}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{F}_2$ dari katalis MgF_2 . Menurut Meng dkk (2009) yang menyatakan adanya penambahan logam oksida ataupun logam lain mengakibatkan penurunan luas permukaan. Akan tetapi pada katalis $\text{Mg}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{F}_2$ menunjukkan luas permukaan yang semakin besar yang diperkirakan merupakan luas sebagian dari Cu yang lebih dari kapasitas dari MgF_2 yang di doping.

4.6 Uji Katalisis pada Reaksi Asetilasi Gliserol

Uji aktivitas katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$ ($x = 0,025 ; 0,050 ; 0,100 ; 0,150$) dilakukan pada reaksi asetilasi gliserol. Katalis ini diuji pada reaksi asetilasi gliserol karena pada reaksi asetilasi gliserol dapat berlangsung dengan adanya bantuan dari katalis. Reaksi asetilasi dilakukan dengan mereaksikan gliserol dengan asam asetat disertai katalis dalam seperangkat alat refluks. Reaksi dilakukan pada suhu 120°C selama 5 jam, kondisi ini diambil dari

kondisi optimum reaksi asetilasi gliserol seperti yang diteliti oleh A'yuni (2015). Hasil reaksi berupa cairan dan padatan katalis. Selanjutnya, hasil reaksi tersebut disentrifugasi agar katalis terpisah dari cairannya, seperti yang terlihat pada Gambar 4.8. Kemudian diambil cairannya dan dianalisis kualitatif dan kuantitatif dengan kromatografi gas (GC). Standar yang digunakan adalah gliserol, MAG, DAG dan TAG.



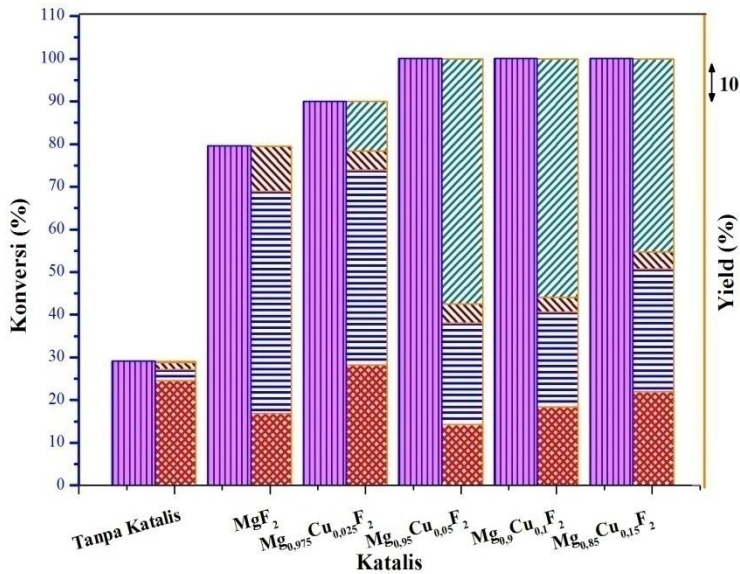
Gambar 4.8 Hasil Pemisahan Padatan Katalis dengan Cairan Produk

Analisis kualitatif diamati berdasarkan pada kesesuaian waktu retensi produk yang dihasilkan dengan standar seperti yang ditampilkan pada lampiran. Untuk uji kuantitatifnya dihitung menggunakan persamaan 3.1 untuk konversi, persamaan 3.2 untuk selektivitas dan persamaan 3.3 untuk yield yang sebelumnya dibuat kurva kalibrasi dari masing-masing standar. Hasil perhitungan ditampilkan pada lampiran, sedangkan konversi dan yield dapat dilihat pada Tabel 4.4

Tabel 4.4 Data Uji aktivitas dan yield pada reaksi asetilasi gliserol

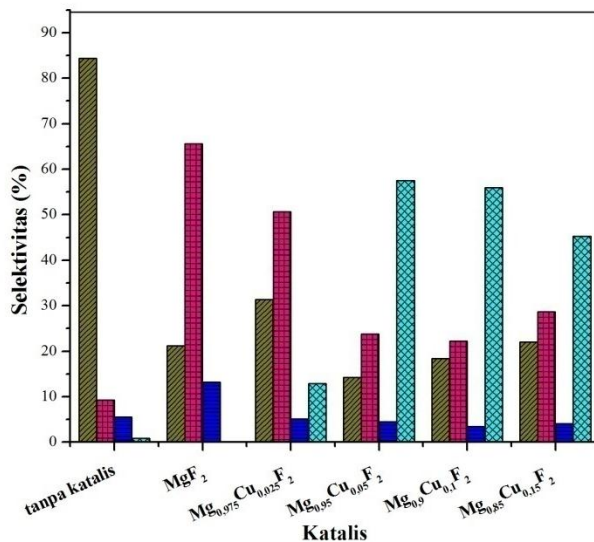
Katalis	Konversi (%)	Yield (%)			
		MAG	DAG	TAG	Lain-lain
Tanpa Katalis	29,06	24,53	2,68	1,6	0,24
MgF ₂	79,48	16,80	52,14	10,51	0,01
Mg _{0,975} Cu _{0,025} F ₂	89,99	28,25	45,62	4,56	11,56
Mg _{0,950} Cu _{0,05} F ₂	99,99	14,21	23,80	4,52	57,46
Mg _{0,9} Cu _{0,1} F ₂	99,99	18,42	22,21	3,45	55,92
Mg _{0,85} Cu _{0,15} F ₂	99,99	21,99	28,66	4,11	45,24

Bentuk histogram dari jenis katalis terhadap konversi dan yield dapat dilihat pada Gambar 4.9. Konversi oleh katalis doping menunjukkan peningkatan. Penggunaan katalis tanpa doping diperoleh konversi sebesar 29,06 % sedangkan pada katalis doping diperoleh konversi antara 79,48% dan mendekati 100%.



Gambar 4.9 Konversi dan Komposisi produk terhadap variasi katalis (■ = Konversi, ■ = yield MAG, ■ = DAG, ■ = TAG dan ■ = Lain-lain)

Selain konversi gliserol, juga dihitung yield masing-masing produk reaksi, yaitu yield MAG, yield DAG dan yield TAG dengan persamaan 3.3 dan disajikan pada Gambar 4.10. Hasil katalis menunjukkan bahwa yield MAG tertinggi pada doping katalis $\text{Mg}_{0.975}\text{Cu}_{0.025}\text{F}_2$ yaitu sebesar 28,25 % begitu pula yield DAG dan TAG sebesar 45,62 % dan 4,56 %. Berdasarkan hasil yang didapat, yield dari doping katalis tidak berbanding lurus atau berbanding terbalik dengan banyaknya jumlah logam yang didoping terlihat yield terendah yaitu pada katalis doping $\text{Mg}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{F}_2$ untuk MAG dan pada katalis doping $\text{Mg}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{F}_2$ untuk DAG dan TAG.

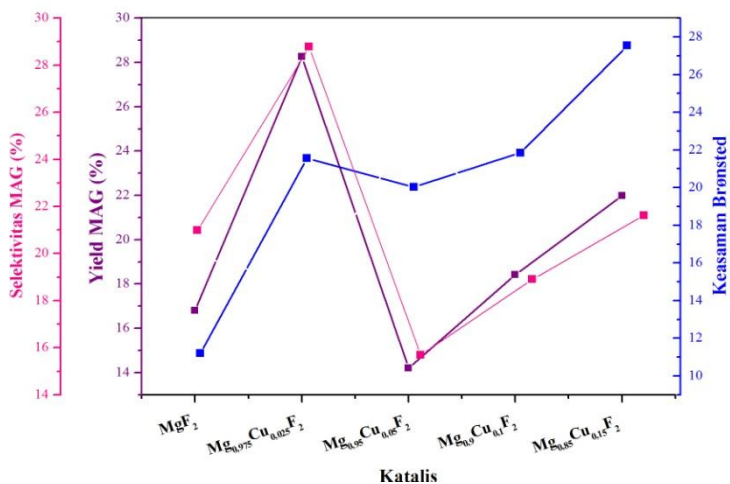


Gambar 4.10 Selektivitas katalis terhadap produk reaksi (▨ = MAG, ▤ = DAG, ■ = TAG dan ▩ = Lain-lain)

Hasil katalisis yang lain diluar konversi dan yield adalah selektivitas. Pada uji katalisis ini selektivitas terhadap masing-masing produk MAG, DAG dan TAG dihitung dengan persamaan 3.2. Selektivitas katalis terhadap produk ditampilkan pada Gambar 4.10. pada hasil tersebut terlihat bahwa selektivitas MAG, DAG dan TAG tertinggi pada katalis doping Mg_{0.975}Cu_{0.025}F₂ masing-masing sebesar 31,39 %; 50,69 % dan 5,07 %, sedangkan terendah pada katalis doping Mg_{0.95}Cu_{0.05}F₂ untuk MAG sebesar 14,21 %, pada katalis doping Mg_{0.9}Cu_{0.1}F₂ untuk DAG sebesar 22,21 % dan TAG sebesar 3,45%. Hasil tersebut menunjukkan bahwa tidak adanya keteraturan antara jumlah doping logam dengan selektivitas baik MAG, DAG dan TAG.

Selain konversi, yield dan selektivitas, pada kesempatan ini juga dibahas korelasi antara hasil katalisis dan hasil karakterisasi. Hasil katalisis adalah konversi, yield dan selektivitas. Sedangkan karakterisasi yang dikorelasikan adalah

kristalinitas, keasaman dan luas permukaan katalis. Pertama adalah korelasi antara hasil katalisis dengan kristalinitas. Korelasi antara hasil katalisis (konversi, yield MAG, DAG, TAG dan selektivitas MAG, DAG, TAG) dengan Kristalinitas tidak menunjukkan kecenderungan yang sama. Hal ini menunjukkan bahwa kristalinitas katalis tidak mempengaruhi kemampuan katalis dalam reaksi asetilasi gliserol. Kedua adalah korelasi antara hasil katalisis dengan keasaman yaitu keasaman Brønsted dan keasaman lewis. Korelasi antara selektivitas dan yield MAG dengan keasaman ditampilkan pada Gambar 4.11. Terlihat kecenderungan yang sama antara selektivitas dan yield MAG dengan keasaman Brønsted ditunjukkan dengan tinggi pada katalis $\text{Mg}_{0,975}\text{Cu}_{0,025}\text{F}_2$ dan turun pada katalis $\text{Mg}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{F}_2$ kemudian semakin naik pada katalis $\text{Mg}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{F}_2$ ke katalis $\text{Mg}_{0,850}\text{Cu}_{0,150}\text{F}_2$ seperti kecenderungan keasaman Brønsted. Hal ini menunjukkan bahwa keasaman juga dapat mempengaruhi yield dan selektivitas MAG. Sedangkan untuk selektivitas dan yield DAG, TAG tidak menunjukkan kecenderungan yang sama dengan keasaman Brønsted. Kemudian korelasi dengan keasaman Lewis tidak menunjukkan kecenderungan yang sama untuk semua hasil katalisis sehingga dapat disimpulkan keasaman Lewis tidak mempengaruhi hasil katalisis pada reaksi asetilasi gliserol.



Gambar 4.11 Kurva korelasi antara keasaman pada katalis terhadap yield dan selektivitas MAG (— = keasaman Brønsted, — = yield MAG dan — = selektivitas MAG)

BAB V

KESIMPULAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan pembahasan yang telah dilakukan dapat disimpulkan katalis $Mg_{1-x}Cu_xF_2$ dapat digunakan pada reaksi asetilasi gliserol. Penambahan logam Cu dalam MgF_2 dapat meningkatkan keasaman baik keasaman Lewis dan keasaman Brønsted. Konversi tertinggi mendekati 100% dicapai oleh ketiga katalis doping masing-masing $Mg_{0,95}Cu_{0,05}F_2$, $Mg_{0,9}Cu_{0,1}F_2$, dan $Mg_{0,85}Cu_{0,15}F_2$. yield MAG, DAG dan TAG tertinggi dicapai oleh katalis $Mg_{0,975}Cu_{0,025}F_2$ masing-masing sebesar 28,25 %, 45,62 % dan 4,56 % sedangkan selektivitas MAG, DAG dan TAG tertinggi juga dicapai oleh katalis $Mg_{0,975}Cu_{0,025}F_2$ masing-masing sebesar 31,39 %, 50,69 % dan 5,07 %. Faktor yang mempengaruhi yield dan selektivitas adalah keasaman Brønsted.

5.2 Saran

Saran untuk penelitian selanjutnya adalah perlu analisis lebih lanjut waktu yang lebih tepat untuk katalis MgF_2 yang didoping dengan logam Cu.

“halaman sengaja dikosongkan”

DAFTAR PUSTAKA

- Augustine R. L. (1996). "Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist", Marcel Dekker Inc., New York.
- A'yuni Q. (2015). "Sintesis Katalis MgF_2 Metode Sol-Gel dengan *Gelating Agent* Etanol dan Etilen Glikol serta Kinerjanya pada Reaksi Asetilasi Gliserol". Kimia. ITS.
- B.V. Elsevier. (2014). "Acid and Basic Catalysts : Fundamentals. Heterogeneous Catalytic Materials. 69. 57-101
- Campanati M., Fornasari G. and Vaccari A. (2003). "Fundamentals in the Preparation of Heterogeneous Catalysts". *Catalysis Today*. 77, 299–314.
- Cox P. A. (2004). "Inorganic Chemistry. 2nd Edition", BIOS Scientific Publishers, United Kingdom.
- Cullity, B.D., (1956), *Elements of X Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., United State of America.
- Ertl G. dan Knözinger H. (1991). "Handbook of Heterogeneous Catalysis", John Wiley-VCH, New York.
- FCI, Fonds der Chemischen Industrie, (1996), "Katalyse", *VCI Folienserie Textheft 19*, Herausgeber: Fonds der Chemischen Industrie zur Förderung der Chemie und Biologischen Chemie im Verband der Chemischen Industrie, Frankfurt/Main, ISSN 0174–366X.
- Gates B. C. (1992). "Catalytic Chemistry". Wiley Series in Chemical Engineering., John Wiley and Sons, Inc., New York.

- Goncalves V.L.C, P. B. (2008). "Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids". *Catalysis Today*. 133 , 481-484.
- Hajar Rastegari, H. S. (2015). "From glycerol as the by-product of biodiesel production to value-added monoacetin by continuous and selective esterification in acetic acid". *Journal of Industrial and Engineering* . 21 , 856-861.
- Hinze, R., Laufer, M.C., Hölderich, W.F., Bonrath, W. dan Netscher, T., (2009), "The Use of Nafion/Silica Composite Catalysts for Synthesis of Fine Chemicals", *Catalysis Today* ,140, 105–111.
- Huheey James E. (1983). *Inorganic Chemistry* Third edition. New York : Hard Publishers.
- Jacobs W. P. J. H., Demuth D. G., Schunk S. A. dan Schüth F. (1997). "Orientation of the Acidity Probes Benzene, Acetonitrile and Pyridine in SAPO-5 and GaAPO-5 Molecular Sieves: an FTIR Microscopy Study". *Microporous Materials*. 10, 95–109.
- Jensen, W.B., (1980), *The Lewis Acid-Base Concepts: An Overview*, John Wiley & Sons Inc., New York.
- Layman K. A., Ivey M. M. dan Hemminger J. C. (2003). "Pyridine Adsorption and Acid/Base Complex Formation on Ultrathin Films of γ -Al₂O₃ on NiAl(100)". *J Phys Chem B*. 107, 8538–8546.
- Leonardo N. Silva, V. L. (2010). "Catalytic acetylation of glycerol with acetic anhydride". *Catalysis Communications* . 11. 1036-1039.

- Leofanti G., Tozzola G., Padovan M., Petrini G., Bordiga S. dan Zecchina A. (1997a). "Catalyst Characterization: Applications". *Catalysis Today*. 34, 329–352.
- Lee, G.S., Iwai, Y., Abe, S., Shimoyama, Y., Arai, Y. (2006). "Effect of Ion Exchange Rate of Y-Type Zeolite on Selective Adsorption of 2,6- and 2,7-Dimethylnaphthalene Isomer in Supercritical Carbon Dioxide". *Science and Technology of Advanced Material*. 7. 672-677.
- Li, Z., (2005), "Novel Solid Base Catalysts for Michael Additions ; Synthesis, Characterization and Application", Disertasi, Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I, Humboldt-Universität zu Berlin, Berlin.
- Manku G. S. (1989). "Principles of Inorganic Chemistry", New Delhi University Publishing, New Delhi.
- Mikhail R. S. dan Robens E. (1983). "Microstructure and Thermal Analysis of Solid Surfaces", John Wiley & Sons. Inc., Egypt.
- Murwani I. K., Kemnitz E., Skapin T., Nickkho-Amiry M. and Winfield J. M. (2004). "Mechanistic Investigation of the Hydrodechlorination of 1,1,1,2-tetrafluorodichloroethane on Metal Fluoride-Supported Pt and Pd". *Catalysis Today*. 88, 153–168.
- Murwani I. K., Scheurell K. dan Kemnitz E. (2008). "Liquid Phase Oxidation of Ethylbenzene on Pure and Metal Doped HS-AlF₃". *Catalysis Communications*. 10, 227–231.

- Moore J. W. dan Pearson R. G. (1981). "Kinetics and Mechanism. A Study of Heterogeneous Chemical Reactions. Third Edition"., John Wiley and Sons, Inc., New York.
- Perego C, dan Villa P. (1997). "Catalyst preparation methods". *Catalysis today* 34, 281-305.
- P. Ferreira, I. F. (2009). "Esterification of glycerol with acetic acid over dodecamolybdophosphoric acid encaged in USY zeolite". *Catalysis Communications*. 10. 481-484.
- Rahmat N., A. A. (2010). *Renewable Sustainable Energy Rev.* 14. 987-990.
- Rayalu S. S., Udhoji J. S. and Meshram S. U. (2005). "Estimation of Crystallinity in flyash-based Zeolite-A using XRD and IR Spectroscopy". *Current Science*. 89, 2147–2151.
- Richardson J. T. (1989). "Principles of Catalyst Development"., Plenum Press, New York.
- Rome, K., McIntyre, A., AstraZanecca, Macclesfield, (2012), "Intelligent use of Relative Response Factors in Gas Chromatography-Flame Ionisation Detection", *Chromatography Today*, SK10 2NA, UK.
- Rüdiger, S., Groß, U., Kemnitz, E., (2007), "Non-Aqueous Sol-Gel Synthesis of Nano-Structured Metal Fluorides", *Journal of Fluorine Chemistry*, 128.353–368.
- Rutjes F. P. J. T., Feringa B. L., Kapteijn F., Meijer E. W. dan Reek J. N. H. (2009). "Future Perspective in Catalysis". In Netherlands.
- Sakka, S. (2013). "Sol-Gel Process and Applications". *Handbook of Advanced Ceramics* , 883.

- Shriver, D.F. dan Atkins, P.W., (1999), *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, New York.
- Susetyo (1987).“Kimia Anorganik”., Gadjah Mada University Press, Yogyakarta.
- Wojciechowska, A., Czajka, B.,Pietrowski, M., Zieliński, M.,(2000), "MgF₂as A Non-Conventional Catalytic Support.Surface and Structure Characterization", *Catalysis Letters*. 66. 147–153.
- Xiaoyuan Liao, Y. Z.-G. (2010). “Theoretical elucidation of acetylating glycerol with acetic acid and acetic anhydride”. *Applied Catalysis B: Environmental*. 94. 64-70.
- Zaki M. I., Hasan M. A., Al-Sagheer F. A. dan Pasupulety L. (2001).“In situ FTIR Spectra of Pyridine Adsorbed on SiO₂–Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ and CeO₂: General Considerations for the Identification of Acid Sites on Surfaces of Finely Divided Metal Oxides”. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*.190, 261–274.

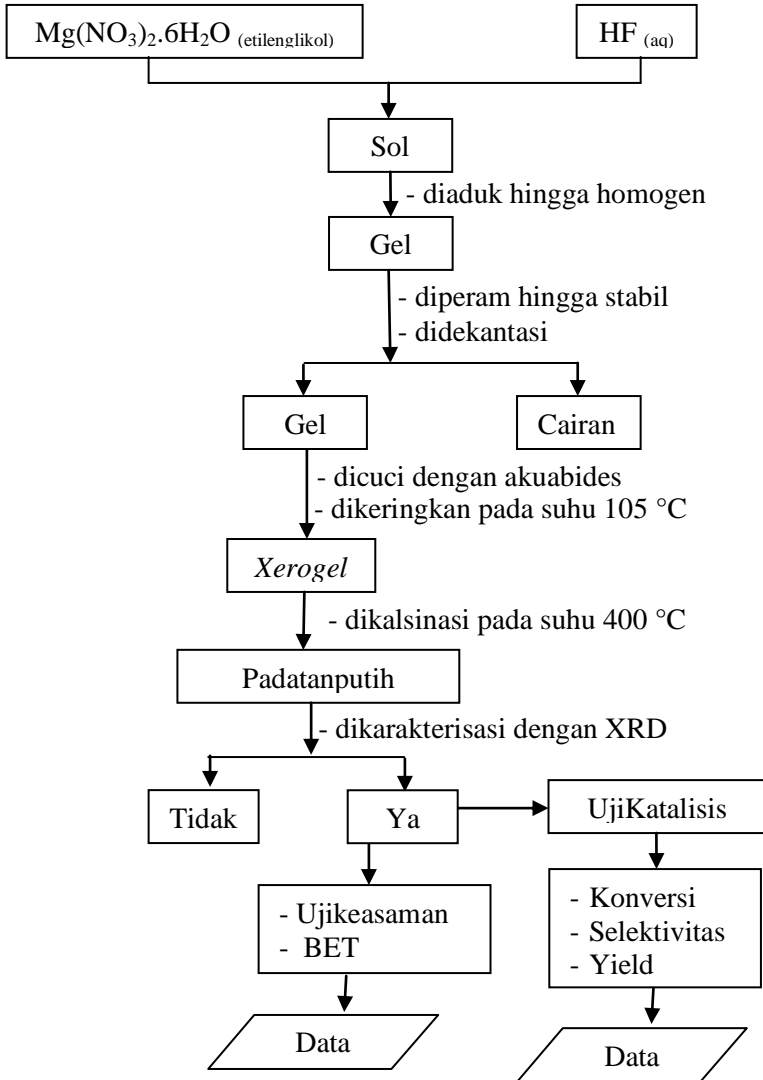
“halaman sengaja dikosongkan”

LAMPIRAN

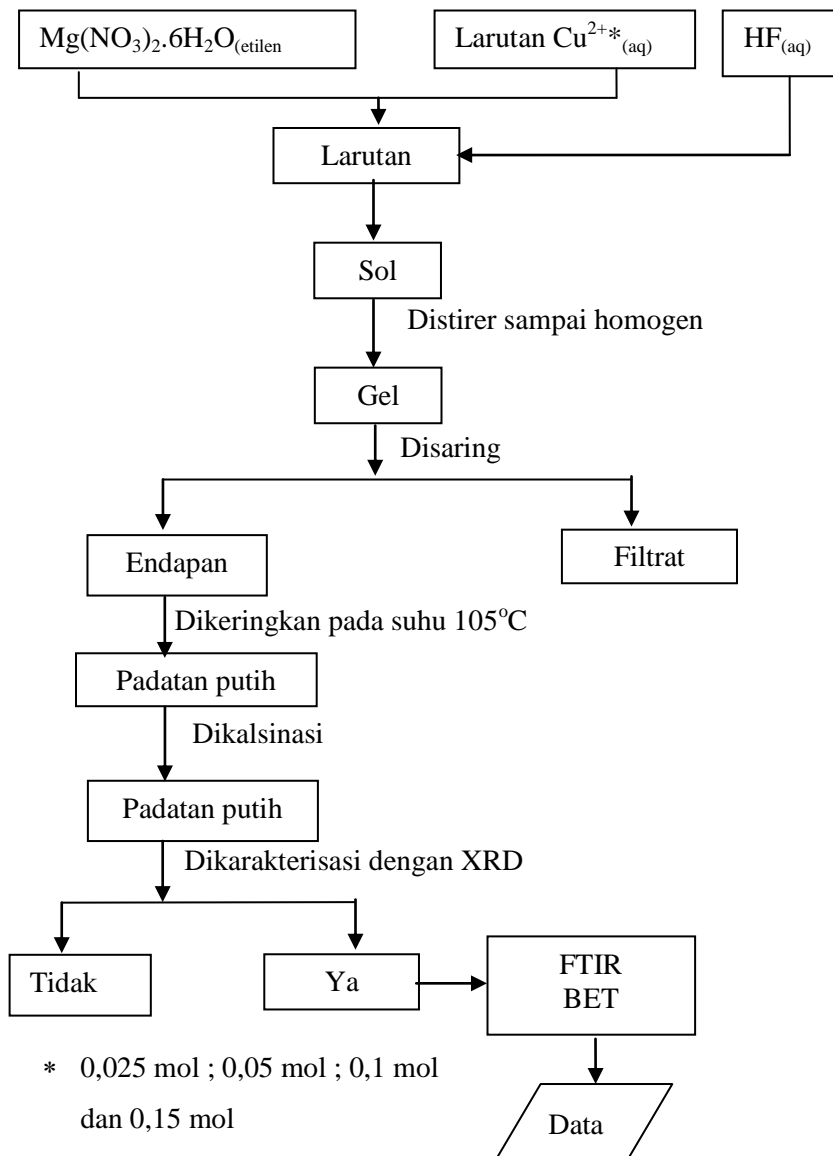
LAMPIRAN A

Skema Kerja

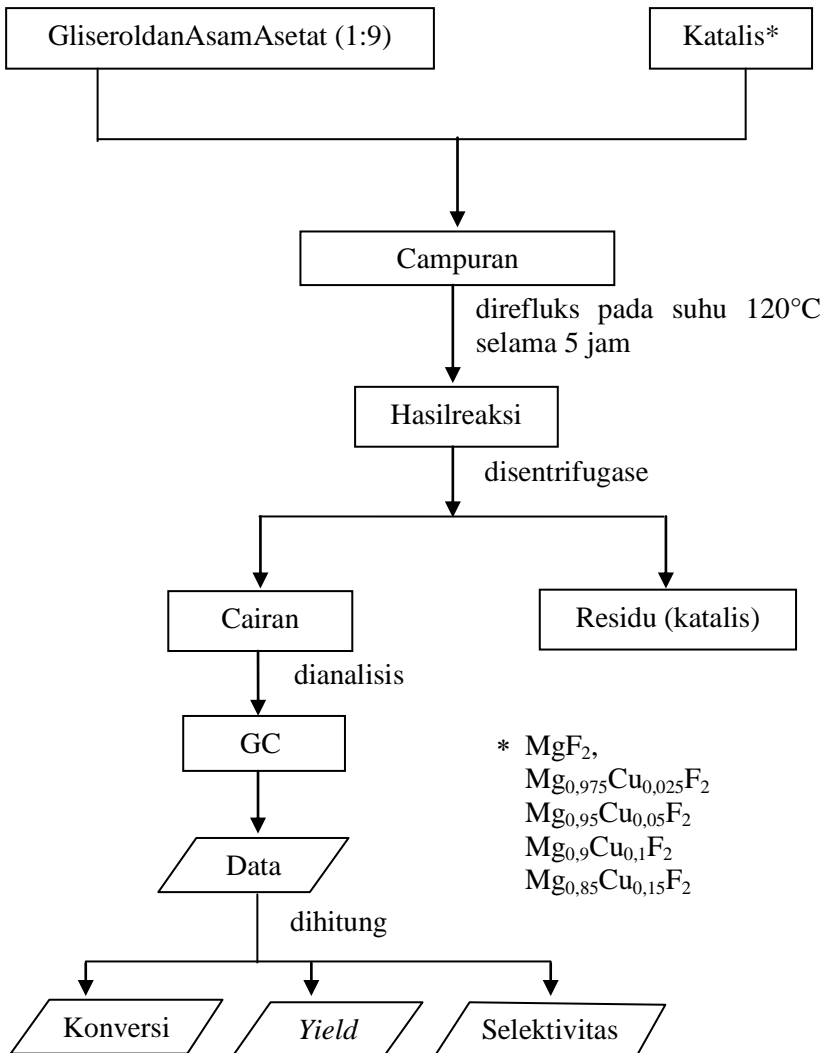
1. Sintesis MgF_2 dengan *gelating agent* etilen glikol



Sintesis Katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$



2. Uji Katalis Pada Reaksi Asetilasi Gliserol



LAMPIRAN B

Database JCPDS-Internasional Centre of Diffarction Data

PCPDFWIN 2001

1. MgF₂

70-2269	Wavelength= 1.54060						C
MgF2	2 θ	Int	h	k	l		
Magnesium Fluoride	27.229	999	1	1	0		
	35.254	173	1	0	1		
	38.888	7	2	0	0		
	40.430	767	1	1	1		
	43.700	247	2	1	0		
Rad.: CuKα1 λ: 1.54060 Filter:	d-sp: Calculated						
Cut off: 17.7 Int.: Calculated	I/Icor.: 1.53						
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)							
Ref: Vidal-Valat, G et al., Acta Crystallogr., Sec. B, 35, 1584 (1979)							
Sys.: Tetragonal	S.G.: P4 ₂ /mnm (136)						
a: 4.628(5)	b:	c: 3.045(3)	A:	C: 0.6580			
α:	β:	γ:	Z: 2	mp:			
Ref: Ibid.							
Dx: 3.173	Dm:	ICSD #: 008121					
Peak height intensity R-factor: 0.010. Single-crystal data used. PSC: UPB. Structural reference: Vidal-Valat, G et al., Acta Crystallogr., Sec. B, 35, 1584 (1979). Mwt: 62.30. Volume[CD]: 65.22.							

 . 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

2. Mg(NO₃)₂

19-0765		Wavelength= 1.54056					i
Mg(NO3)2		2 θ	Int	h	k	l	
Magnesium Nitrate		20.542	50	1	1	1	
		26.667	100	2	1	0	
		29.257	75	2	1	1	
		30.040	30	3	0	0	
		33.100	16	3	1	0	
Rad.: λ:		Filter:		d-sp:			
Cut off:		Int.: Diffract		I/Icor.:			
Ref: Weigel, Imelik, Prettre, Bull. Soc. Chim. Fr., 2800 (1964)		40.040	30	3	1	1	
		41.784	30	2	2	2	
		43.692	20	3	2	0	
		45.305	25	3	2	1	
		48.650	10	4	0	0	
Sys.: Cubic		S.G.:					
a: 7.477	b:	c:	A:	C:			
α:	β:	γ:	Z:	mp:			
Ref: Ibid.							
Dx:		Dm:		SS/FOM: F ₁₃ = 13(0.057 , 18)			

CAS #: 10377-60-3. Mwt. 146.31. Volume[CD]. 416.01.

 . 1999 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.02

3. MgO

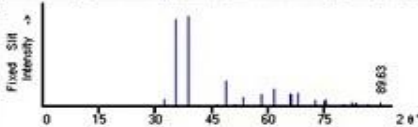
87-0653		Wavelength= 1.54060					C
MgO		2 θ	Int	h	k	l	
Magnesium Oxide		37.044	115	1	1	1	
		43.038	999*	2	0	0	
		62.497	448	2	2	0	
		74.931	50	3	1	1	
Periclase		78.889	110	2	2	2	
Rad.: CuK α	λ : 1.54060	Filter:	d-sp: Calculated				
Cut off: 17.7	Int.: Calculated	I/Corr.: 3.03					
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)							
Ref: Schiebold, E., Z. Kristallogr., Kristallgeom.,							
Kristallphys., Kristallchem., 56, 450 (1997)							
Sys.: Cubic	S.G.: Fm $\bar{3}$ m (226)						
a: 4.2	b:	c:	A:	C:			
α :	β :	γ :	Z: 4	mp:			
Ref: Ibid.							
Dx: 3.613	Dm: 3.560	ICSD #: 004930					

Peak height intensity: PSC: cfB. See PDF 78-0430. Mwt: 40.30. Volume[CD]: 74.08.



1999 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.02

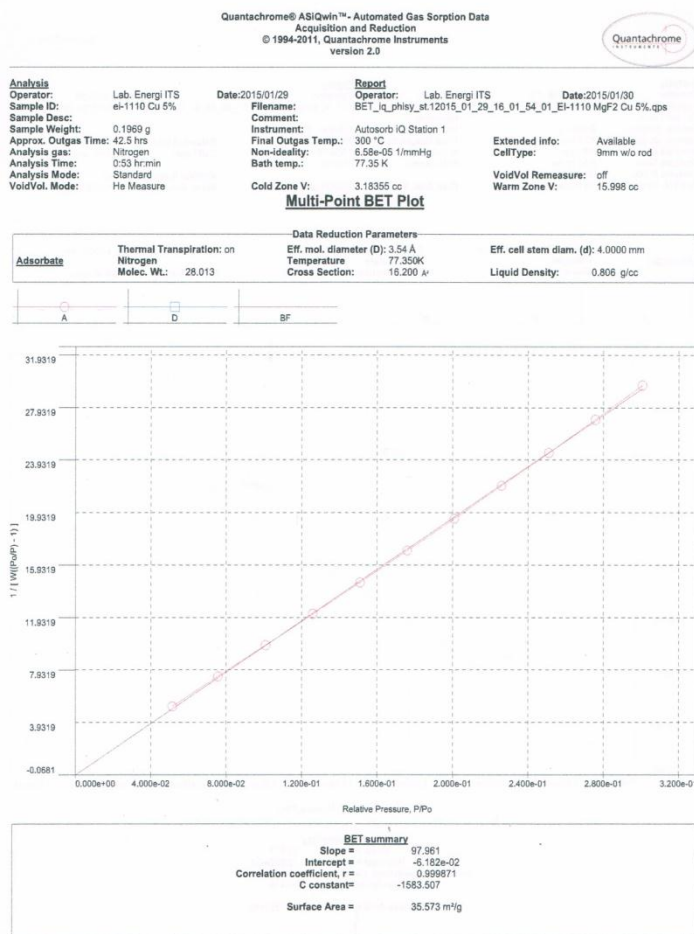
4. CuO

80-1916	Quality: C	CuO												
CAS Number:		Copper Oxide												
Molecular Weight: 79.55		Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)												
Volume[CD]: 81.50		Ref: Asbink, S., Waskowska, A., J. Phys.: Condens. Matter, 3, 8173 (1991)												
Dx: 6.493														
Sys: Monoclinic														
Lattice: End-centered														
S.G.: Cc (5)														
Cell Parameters:														
a: 4.692 b: 3.428 c: 5.137														
α : β : γ : 99.546°														
I/Corr: 3.98														
Rad: CuK α														
Lambda: 1.54060														
Filter:														
d-sp: calculated														
ICSD #: 069757														
Non-Ambient Temperature														
														
2 θ	Int-I	h	k	l	2 θ	Int-I	h	k	l	2 θ	Int-I	h	k	l
32.476	72	1	1	0	65.723	134	0	2	2	80.050	18	2	0	4
35.495	954	1	1	1	66.144	135	3	1	1	82.228	39	3	1	3
38.686	999*	1	1	1	67.848	84	1	1	3	82.973	34	2	2	2
38.891	296	2	0	0	68.009	146	2	2	0	83.490	32	3	1	2
46.193	20	1	1	2	68.789	4	2	2	1	83.490	32	4	0	0
48.659	290	2	0	2	71.574	3	3	1	2	86.404	13	4	0	2
51.313	13	1	1	2	72.320	59	3	1	1	86.617	7	2	2	3
53.407	96	0	2	0	72.864	3	2	2	1	87.904	1	1	1	4
56.642	8	0	2	1	74.923	50	0	0	4	87.904	1	1	3	0
58.250	135	2	0	2	75.129	76	2	2	2	89.633	44	1	3	1
61.458	182	1	1	3	79.634	2	0	2	3					

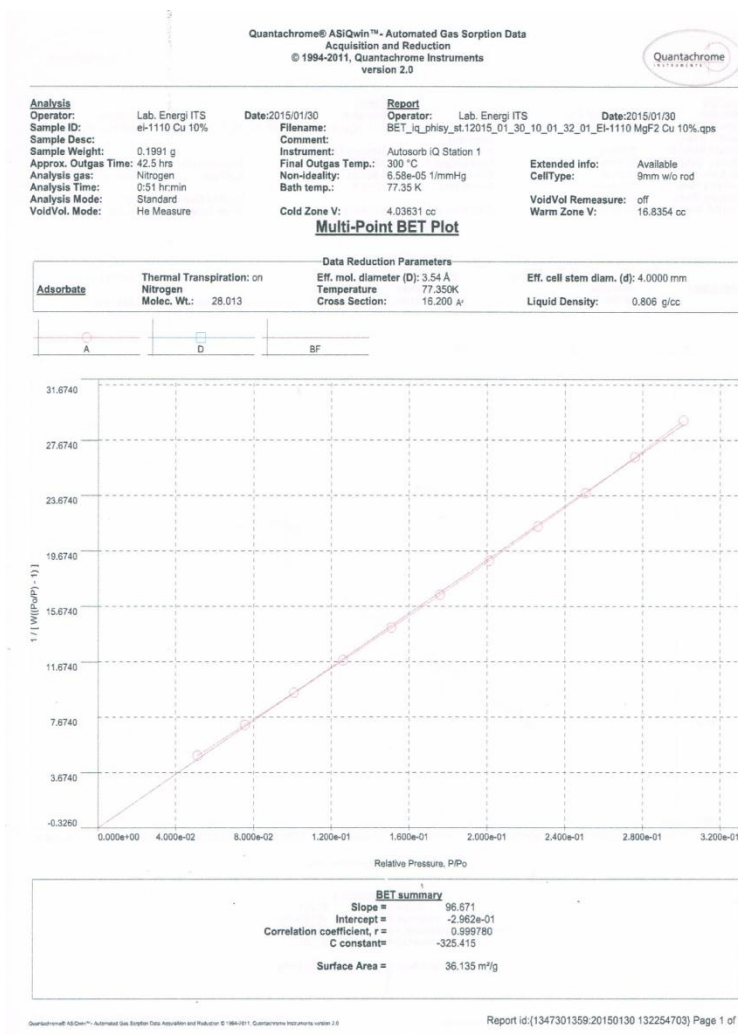
LAMPIRAN C

Hasil Pengukuran Luas Permukaan Spesifik (S_{BET})

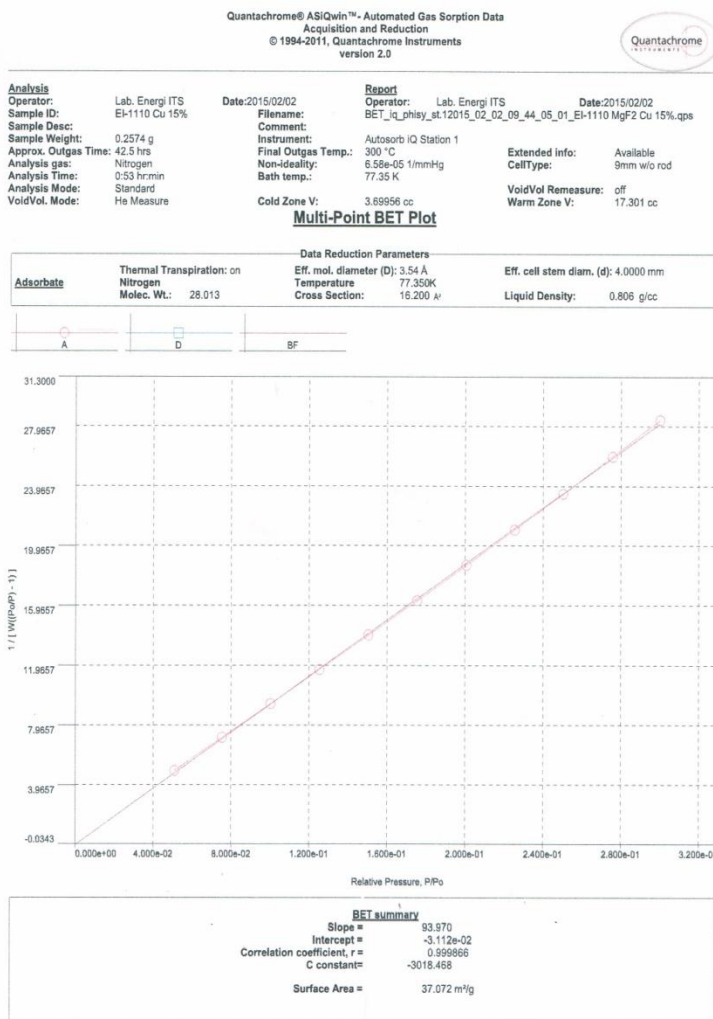
1. Kurva Isoterm $\text{Mg}_{0.950}\text{Cu}_{0.050}\text{F}_2$



2. Kurva Isoterm $\text{Mg}_{0.900}\text{Cu}_{0.100}\text{F}_2$



3. Kurva Isoterm $\text{Mg}_{0,850}\text{Cu}_{0,150}\text{F}_2$



LAMPIRAN D

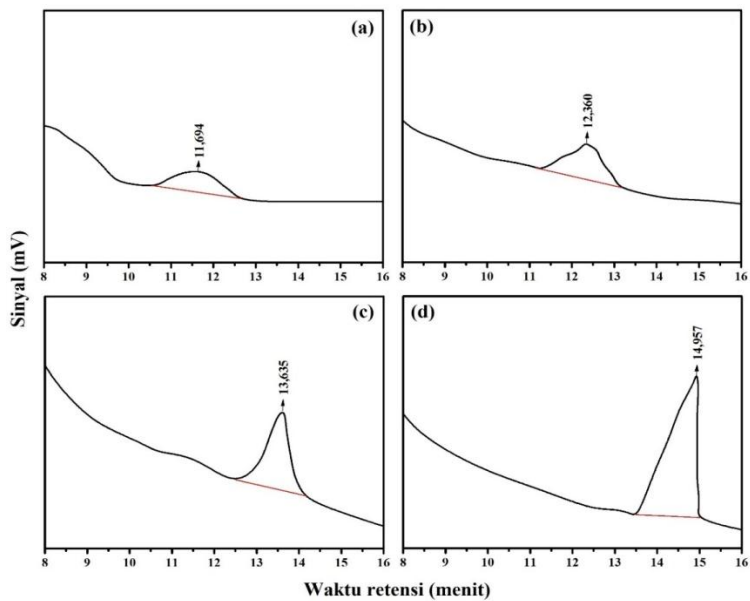
Hasil Analisis dengan GC

1. Penentuan Waktu Retensi Larutan Standar

Tabel D.1 Waktu Retensi Larutan Standar

Standar	Waktu Retensi (menit)
Gliserol	$\pm 11,694$
MAG	$\pm 12,360$
DAG	$\pm 13,635$
TAG	$\pm 14,954$

2. Kromatogram Standar Gliserol, MAG, DAG dan TAG

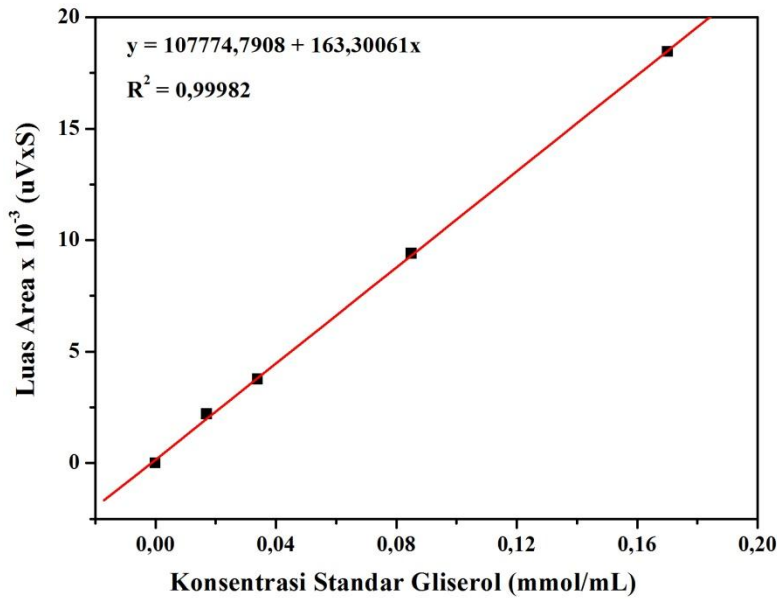


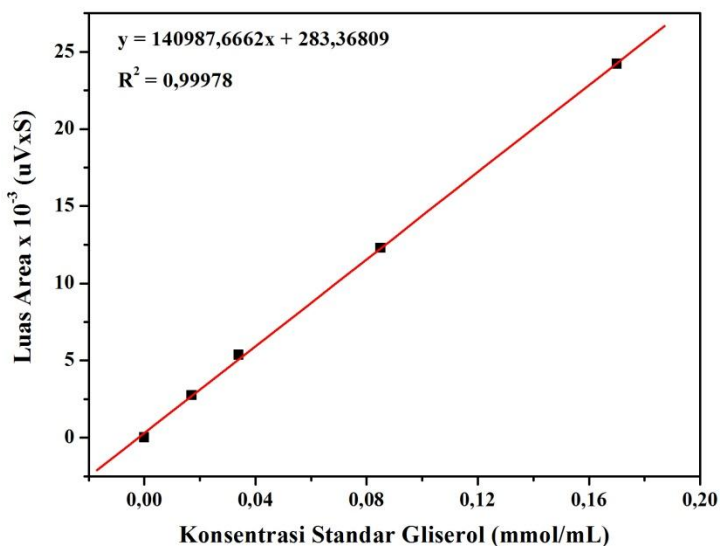
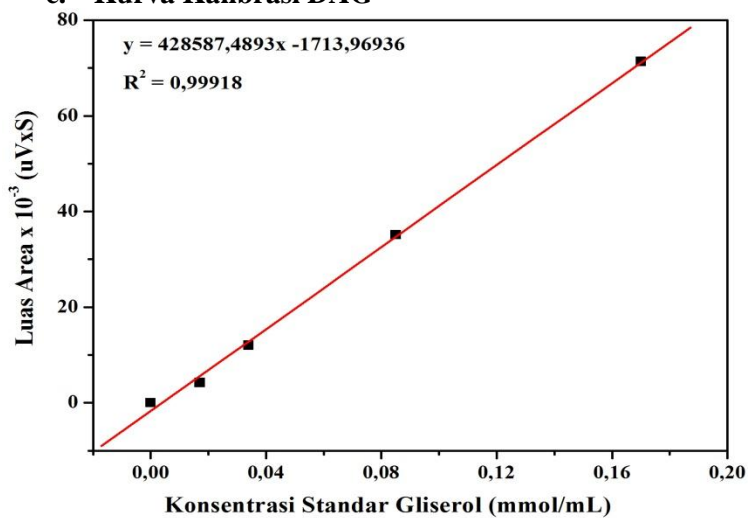
3. Kurva Kalibrasi Larutan Standar

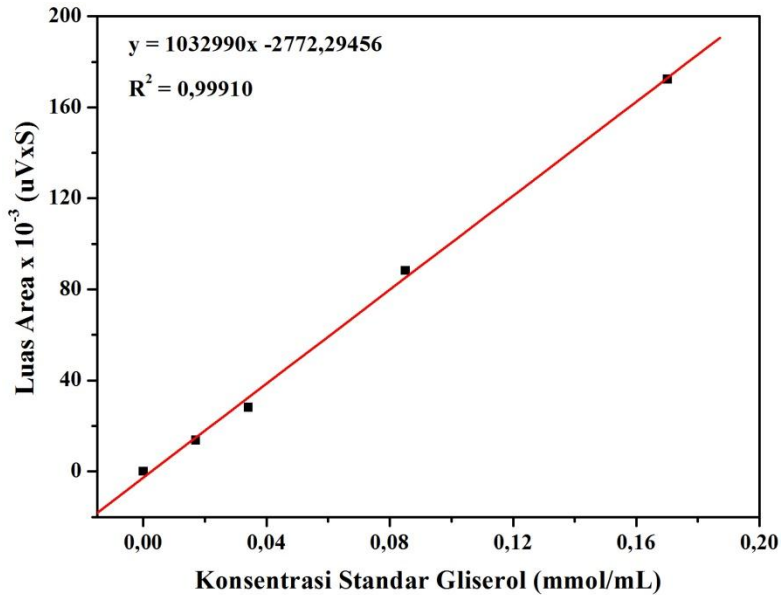
Tabel D.2 Hubungan antara Konsentrasi Standar dengan Luas Area

Standar	Konsentrasi (mmol/mL)	Luas Area			
		Gliserol	MAG	DAG	TAG
1	0,17013	18458	24203	71315	172361
2	0,08506	9399	12283	35120	88193
3	0,03403	3760	5364	12038	28199
4	0,01701	2203	2741	4202	13713
5	0,00000	0	0	0	0

a. Kurva Kalibrasi Gliserol



b. Kurva Kalibrasi MAG**c. Kurva Kalibrasi DAG****d. Kurva Kalibrasi TAG**



Data pada Tabel D.3 digunakan untuk perhitungan konversi gliserol, yield, dan selektivitas produk dengan Persamaan 3.1, 3.2 dan 3.3.

Contoh Perhitungan pada katalis $\text{Mg}_{0,975}\text{Cu}_{0,025}\text{F}_2$:

4. Konversi Gliserol

Luas area gliserol pada waktu retensi 9,328 adalah 1998.

$$V = 1 \text{ mL}$$

Persamaan regresi linear gliserol yang diperoleh :

$$y = 107774,7908x + 163,30061$$

dimana :

$$y = A + Bx, \quad x = \frac{y-A}{B}$$

dengan, x = konsentrasi (mmol/mL)

y = luas area

$$x = \frac{1998 - 163,30061}{107774,7908} = 0,01702 \text{ mmol/mL}$$

$$\begin{aligned}\text{mmol gliserol sisa} &= [\text{gliserol sisa}] \times \text{volume} \\ &= 0,01702 \text{ mmol/mL} \times 1 \text{ mL} = 0,01702 \text{ mmol}\end{aligned}$$

$$\text{Konversi} = \frac{\text{Reaktan awal} - \text{Reaktan akhir}}{\text{Reaktan awal}} \times 100\%$$

$$\text{Konversi} = \frac{0,17012 - 0,01702}{0,17012} \times 100\% = 89,99\%$$

5. Selektivitas dan Yield

Luas area TAG pada waktu retensi 12,19 adalah 5247.

$$V = 1 \text{ mL}$$

Persamaan regresi linear TAG yang diperoleh :

$$y = 1032990 x - 2772,29456$$

dimana :

$$y = A + Bx \quad x = \frac{y-A}{B}$$

dengan, x = konsentrasi (mmol/mL)

y = luas area

$$x = \frac{5247 + 2772,29456}{1032990} = 0,00776 \text{ mmol/mL}$$

$$\begin{aligned}\text{mmol TAG} &= [\text{TAG}] \times \text{volume} \\ &= 0,00776 \text{ mmol/mL} \times 1 \text{ mL} = 0,00776 \text{ mmol}\end{aligned}$$

$$\text{Selektivitas} = \frac{\text{mmol TAG}}{\text{gliserol terkonversi}} \times 100\%$$

$$= \frac{0,00776}{0,13521} \times 100\% = 5,7059 \%$$

$$\text{Yield} = \frac{\text{mmol TAG}}{\text{gliserol awal}} \times 100\%$$

$$= \frac{0,00776}{0,17012} \times 100\% = 4,56 \%$$

Dengan perhitungan yang sama juga digunakan untuk persentase konversi, selektivitas dan *yield* MAG, DAG, TAG dan produk lain dengan katalis yang berbeda yaitu sebagai berikut :

Tabel D.3 Hasil Analisis Analit dengan GC pada katalis yang berbeda

Katalis	mmol					
	Gliserol sisa	Gliserol Bereaksi	MAG	DAG	TAG	Produk Lain
$\text{Mg}_{0,975}\text{Cu}_{0,025}\text{F}_2$	0,01702	0,1531	0,04807	0,0776	0,0077	0,0197
$\text{Mg}_{0,950}\text{Cu}_{0,050}\text{F}_2$	-	0,17012	0,02418	0,0405	0,0076	0,0978
$\text{Mg}_{0,900}\text{Cu}_{0,100}\text{F}_2$	-	0,17012	0,03134	0,0378	0,0059	0,0951
$\text{Mg}_{0,850}\text{Cu}_{0,150}\text{F}_2$	-	0,17012	0,03743	0,0488	0,0069	0,0769

Tabel D.4 Persentase Konversi, dan Yield Produk Katalis

Katalis	Konversi (%)	Yield(%)			
		MAG	DAG	TAG	Produk Lain
$\text{Mg}_{0,975}\text{Cu}_{0,025}\text{F}_2$	89,99	28,25	45,62	4,56	11,56
$\text{Mg}_{0,950}\text{Cu}_{0,050}\text{F}_2$	99,99	14,21	23,80	4,52	57,46
$\text{Mg}_{0,900}\text{Cu}_{0,100}\text{F}_2$	99,99	18,42	22,21	3,45	55,92
$\text{Mg}_{0,850}\text{Cu}_{0,150}\text{F}_2$	99,99	21,99	28,66	4,10	45,24

Tabel D.5 Persentase Selektivitas Produk Katalis

Katalis	Selektivitas (%)			
	MAG	DAG	TAG	Produk Lain
$\text{Mg}_{0,975}\text{Cu}_{0,025}\text{F}_2$	31,39	50,69	5,07	12,84

$\text{Mg}_{0,950}\text{Cu}_{0,050}\text{F}_2$	14,21	23,80	4,52	57,46
$\text{Mg}_{0,900}\text{Cu}_{0,100}\text{F}_2$	18,42	22,21	3,45	55,92
$\text{Mg}_{0,850}\text{Cu}_{0,150}\text{F}_2$	21,99	28,66	4,10	45,24

6. Kromatogram Hasil Analisis dengan GC

a. Katalis $\text{Mg}_{0,975}\text{Cu}_{0,025}\text{F}_2$

TECHCOMP

Chromatography Analysis Report

DOP_Cu 2.5% 060315

Chrom. File Name : C:/D-7900E/ChrData/ DOP_Cu 2.5% 060315

Method Name : Gliserol (Area Normalization)

Instrument Condition :

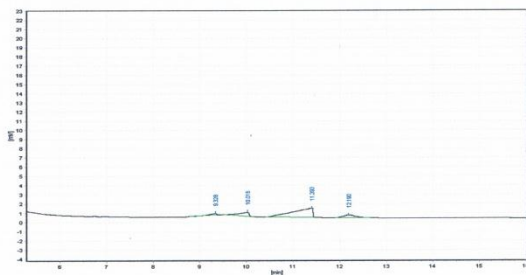
Inst. Model : GC7900

Detector : FID, Temp = 300 C, Range = 2

Inlet : CIP, Temp = 300 C

Coloumn : 30m x 0.25mm x 0.25um

Oven : 110C(1min) ->[20C/min, 130C(1min)]->[10C/min, 170C(5min)] -> [0.75C/min, 180C(0min)]



General Result

Nos	R.Time	Height	Area	Area%	Type
1	9.328	193	1980	4.32181	BB
2	10.016	444	7007	15.29253	BB
3	11.393	1023	31599	68.96339	BB
4	12.19	288	5234	11.42227	BB
TOTAL		1948	45820	100	

b. Katalis $\text{Mg}_{0.950}\text{Cu}_{0.050}\text{F}_2$

TECHCOMP

Chromatography Analysis Report

DOP_Cu 5% 060315

Chrom. File Name: C:\D-7900E\ChrData\DOP_Cu 5% 060315\DOP_Cu 5% 060315[EI-0629]_a.smp (15-03-06 14:42:42)

Method Name: Gliserol (AreaNormalization)

Instrument Condition:

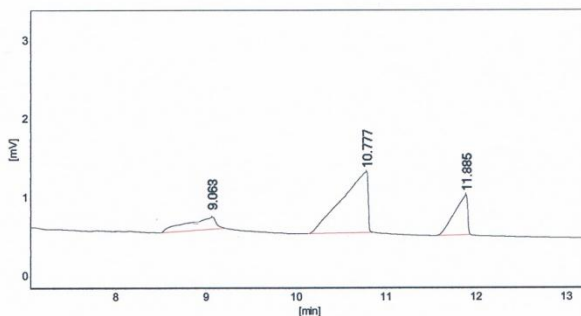
Inst. Model: GC7900

Detector: FID, Temp=300.0C, Range=2

Inlet: QIP, Temp=300.0C

Column: 30m x 0.25mm x 0.25um

Oven: 110C(1min)->[20C/min,130C(1min)]->[10C/min,170C(5min)]->[0.75C/min,180C(0min)]



General Results

Nos.	R.Time	Height[uV]	Area[uV*S]	Area%	Conc. (%)	Type
1	9.063	153	3692	15.06691	15.06691	BB
2	10.777	778	15643	63.83444	63.83444	BB
3	11.885	509	5170	21.09865	21.09865	BB
Total:		1440	24505	100.00000	100.00000	

Date/Time: 5/20/2015 3:12:35 PM

Page: 1

c. Katalis $\text{Mg}_{0.900}\text{Cu}_{0.100}\text{F}_2$



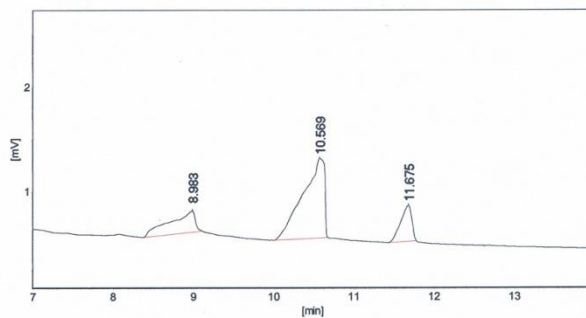
DOP_Cu 10% 060315

Chrom. File Name: C:\D-7900E\ChrData\DOP_Cu 10% 060315\DOP_Cu 10% 060315[EI-0829] a.smp (15-03-06 15:15:44)

Method Name: Glicerol (AreaNormalization)

Instrument Condition:

Inst. Model: GC7900
 Detector: FID, Temp=300.0C, Range=2
 Inlet: CP, Temp=300.0C
 Column: 30m x 0.25mm x 0.25um
 Oven: 110C(1min)->[20C/min, 130C(1min)]->[10C/min, 170C(5min)]->[0.75C/min, 180C(0min)]



General Results

Nos.	R.Time	Height[uV]	Area[uV*S]	Area%	Conc. (%)	Type
1	8.983	206	4702	20.92196	20.92196	BB
2	10.569	767	14482	64.44202	64.44202	BB
3	11.675	344	3289	14.63603	14.63603	BB
Total:		1317	22473	100.00002	100.00002	

d. Katalis $\text{Mg}_{0.900}\text{Cu}_{0.100}\text{F}_2$



Chromatography Analysis Report

DOP_Cu 15% 060315

Chrom. File Name: C:\D-7900E\ChrData\DOP_Cu 15% 060315\DOP_Cu 15% 060315[El-0829]_a.smp (15-03-06 15:47:53)

Method Name: Gliserol (AreaNormalization)

Instrument Condition:

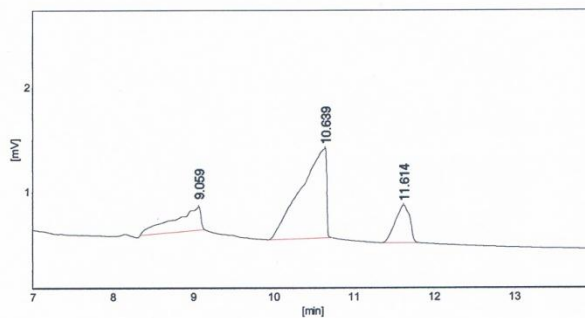
Inst. Model: GC7900

Detector: FID, Temp=300.0C, Range=2

Inlet: CIP, Temp=300.0C

Column: 30m x 0.25mm x 0.25um

Over: 110C(1min)->[20C/min,130C(1min)]->[10C/min,170C(5min)]->[0.75C/min,180C(0min)]



General Results

Nos.	R.Time	Height[uV]	Area[uV*S]	Area%	Conc. (%)	Type
1	9.059	224	5530	18.88936	18.88936	BB
2	10.639	862	19262	65.79857	65.79857	BB
3	11.614	363	4483	15.31207	15.31207	BB
Total:		1449	29275	100.00000	100.00000	

“halaman sengaja dikosongkan”

BIODATA PENULIS



Penulis dilahirkan di Mojokerto, 03 Oktober 1993, merupakan anak pertama dari 2 bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal yaitu di TK Sunan Ampel (1998-1999), SD Negeri Puloniti (1999-2005), SMP Negeri 1 Bangsal (2005-2008), SMA Negeri 1 Puri (2008-2011). Penulis diterima di jurusan Kimia FMIPA-ITS Surabaya melalui jalur SNMPTN tulis tahun 2011 dan terdaftar dengan NRP 1411100078. Di jurusan Kimia ini, penulis mengambil bidang Kimia Material

dan Energi dibawah bimbingan Prof. Dr. rer. Nat Irmira Kris Murwani. Penulis sempat aktif dalam organisasi Chemistry Islamic Studies (CIS) sebagai staf syiar dan Himpunan Mahasiswa Kimia sebagai staf divisi chemistryweek periode 2012/2013 dan sebagai sekertaris divisi minat bakat periode 2013/2014. Penulis dapat dihubungi melalui email lisaaini34@gmail.com.